

# **Flammenstruktur und Rußbildung in Verbrennungsprozessen mit ethanol- und butanolhaltigen Kraftstoffen**

**Flame structure and soot formation in combustion  
processes with ethanol and butanol containing fuels**



Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Isabel Frenzel

geboren am 01.02.1986 in Löbau

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Sven Kureti

Tag der Verleihung: 1. Juni 2018

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner fast achtjährigen Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik, Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen der TU Bergakademie Freiberg. Zwischenzeitlich habe ich absolut nicht mehr daran geglaubt, dass ich diese Arbeit jemals fertigstellen werde. Doch da ich mit diesem Irrglauben allein war und alle anderen Menschen um mich herum fest an mich glaubten, habe ich es letztendlich doch geschafft! Aus diesem Grund möchte ich die Gelegenheit nutzen mich bei diesen Menschen ganz herzlich zu bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis, welcher mich stets gefördert und gefordert hat. Ich danke ebenfalls meinem Zweitgutachter Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Sven Kureti sowie der gesamten Prüfungskommission für die Begutachtung meiner Arbeit.

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Wärmetechnik und Thermodynamik, welche mich stets in vollem Umfang unterstützt haben, möchte ich ebenfalls danken. Mein besonderer Dank gilt hier vor allem den Kollegen aus der Mechanik-, IT- und Messtechnikwerkstatt, ohne deren kreatives und konstruktives Mitarbeiten vieles nicht möglich gewesen wäre. Einige meiner Kollegen waren nicht nur Wegbegleiter während meiner Zeit am Institut, sondern zählen zu meinen besten Freunden. Michael Steinbrück, Andreas Herrmann, Florian Rau, Jürgen Freitag, Corina Dorn, Stephan Anger, Anne Mädlow und Mario Giovanni Neumann haben mich immer unterstützt und ihr Fachwissen, ihre Kreativität, ihre Freude und ihre Freizeit mit mir geteilt und tun es zu meinem großen Glück größtenteils heute noch. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Danke sagen für die wunderschöne Nachverteidigung inklusive der tollen Geschenke, welche ihr mit viel Mühe, Liebe und Zeit für mich organisiert habt. Mein weiterer Dank gilt Alexandra Loukou und Björn Stelzner, von denen ich in den gemeinsamen Jahren am Institut extrem viel gelernt habe und ohne die ich sicher nicht im Bereich Verbrennungstechnik promoviert hätte. Danke für eure Unterstützung und eure Freundschaft.

Ferner möchte ich den Projektpartnern des Verbundvorhabens „BiOtto“ danken. Namentlich möchte ich die Erlanger Kollegen Michael Storch, Lars Zigan und Prof. Dr.-Ing. Stefan Will und die Freiburger Kollegen Steffen Salenbauch und Prof. Dr.-Ing. Christian Hasse nennen. Die vielen fachlichen Diskussionen, gemeinsamen Projekttreffen und Konferenzbesuche haben mich voran gebracht und immer wieder neu motiviert.

Meinen zahlreichen studentischen Mitarbeitern danke ich für die hervorragende und ideenreiche Zusammenarbeit. Mit ihrer tatkräftigen Unterstützung haben sie maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Mein Dank gilt hier insbesondere Leonhard Quaiser, Florian Francke, Christoph Lender, Fabian Rosenheimer, Werner Wiggen, Sebastian Borrmann, Thomas Sauer und Saskia Kuner.

Mein weiterer Dank gilt meinen wundervollen Freunden, welche immer an mich geglaubt und mich unterstützt haben. Ich bin sehr stolz darauf solche Freunde zu haben! Ich danke außerdem Christian Arnold, der mir vor allem in der Endphase meiner Promotion viel Halt gegeben hat und ohne den ich den ereignisreichen 01.06.2018 wohl nicht so gut bewältigt hätte.

Meinen Eltern und meiner Schwester möchte ich von ganzem Herzen danken, dass sie mich stets uneingeschränkt unterstützt und mir immer zur Seite gestanden haben. Ohne euch wäre ich nicht das, was ich heute bin!

## Kurzfassung

Um den CO<sub>2</sub>-Ausstoß von Kraftfahrzeugen zu reduzieren, ist die Beimischung von biogenen Kraftstoffen zum fossilen Ottokraftstoff interessant. Der Einsatz dieser führt zum veränderten Rußpartikelaustritt, welcher aufgrund der zunehmend verschärften gesetzlichen Regulierungen im Automobilsektor hinsichtlich Partikelmasse und -anzahl begrenzt ist. In der Arbeit werden Flammenstruktur und Rußbildungsprozess bei der Anwendung flüssiger Brennstoffe mit biogenem Anteil in laminaren, vorgemischten Modellflammen charakterisiert. Durch die Verwendung verschiedenster Messtechniken werden experimentelle Referenzdaten ohne den Einfluss von komplexen Wechselwirkungen, hervorgerufen durch den motorischen Betrieb, erhoben. Anhand der gemessenen Partikelgrößenverteilungen wird der chemisch hemmende Einfluss der biogenen Komponenten Ethanol und Butanol auf die Rußbildung gezeigt. Diese wird verlangsamt, sodass die Partikeldurchmesser abnehmen und die Rußmenge deutlich minimiert wird, wobei bzgl. der Gesamtpartikelanzahl kein eindeutiger Einfluss erkennbar ist.

## Abstract

The addition of biofuels in fossil gasoline is interesting to reduce CO<sub>2</sub> emissions of motor vehicles. However, the use of biofuels leads to altered soot particle emissions which are limited in terms of particle mass and number by the increasingly restricted legal regulations in the automotive industry. The influence of liquid biofuels on flame structure and soot formation process in laminar, premixed model flames is characterized in this thesis. Experimental reference data without impact of the complex interactions caused by the motor-driven processes are generated using several measurement technologies. The chemical retardant influence of the biogenic fuels ethanol and butanol on soot formation is shown on the basis of the measured particle size distributions. Soot formation takes place more slowly resulting in smaller particle diameters and the significant reduction of soot quantity, whereas concerning total particle number no clear influence is observed.



**Inhaltsverzeichnis**

<b>I</b>	<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>II</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>VII</b>
<b>III</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>XVII</b>
<b>IV</b>	<b>Verzeichnis für Formelzeichen und Abkürzungen .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung und technologischer Hintergrund .....</b>	<b>1</b>
1.1	Rolle von Ruß in der Verbrennung .....	2
1.2	Einsatz biogener Kraftstoffe in der motorischen Verbrennung .....	4
1.3	Stand der Forschung zum Einfluss biogener Kraftstoffe auf die Rußbildung in Flammen .....	5
1.4	Motivation und Struktur der Arbeit .....	11
<b>2</b>	<b>Grundlagen zur Rußbildung in eindimensionalen, vorgemischten Flammen ....</b>	<b>14</b>
2.1	Struktur der eindimensionalen Vormischflamme .....	14
2.2	Rußbildung in Flammen .....	18
2.3	Einfluss von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid auf die Rußbildung in Kohlen- wasserstoff-Flammen .....	23
2.4	Eigenschaften und Rußverhalten der untersuchten Brennstoffe .....	26
2.4.1	Gasförmige Brennstoffe .....	26
2.4.2	Flüssige Brennstoffe .....	28
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung .....</b>	<b>38</b>
3.1	Modellbrenner .....	38
3.2	Versuchsstand.....	41
3.3	Rußmesstechniken.....	44
3.3.1	Scanning Mobility Particle Sizer.....	45
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskop.....	62
3.4	Gaschromatographie .....	66
3.5	Temperaturmesstechnik .....	74
3.6	Visualisierung der Flammenstruktur .....	75
3.6.1	Chemilumineszenz .....	75
3.6.2	Rußleuchten .....	80
<b>4</b>	<b>Numerische Methoden .....</b>	<b>82</b>
4.1	Gasphasenmodellierung.....	82
4.2	Rußphasenmodellierung .....	84

4.3	Verwendete Reaktionsmechanismen .....	89
4.4	Vorbetrachtungen.....	91
<b>5</b>	<b>Validierung der Methoden in Ethen- und Ethin-Flammen .....</b>	<b>95</b>
5.1	Flammenstruktur, Gasphasenspeziesverteilungen und Rußcharakterisierung einer Ethen-Flamme.....	96
5.2	Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Rußbildung in Ethen-Flammen.....	103
5.3	Vergleich der Rußbildung in Ethen-Flammen mit Literaturdaten .....	110
5.4	Vergleich der Rußbildung in Ethen- und Ethin-Flammen .....	113
<b>6</b>	<b>Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung in Ethen-Flammen .....</b>	<b>117</b>
6.1	Ethen/Ethanol-Flammen mit konstantem Äquivalenzverhältnis.....	119
6.2	Ethen/Ethanol-Flammen mit konstantem C/O-Verhältnis .....	128
6.3	Zusammenfassung des Einflusses von Ethanol auf den Rußvolumenbruch .....	133
<b>7</b>	<b>Einfluss von Ethanol, Butanol und Toluol auf die Rußbildung in Isooktan-Flammen .....</b>	<b>134</b>
7.1	Isooktan/Ethanol-Flammen.....	134
7.1.1	Flammeninstabilitäten.....	135
7.1.2	Einfluss der Ethanolbeimischung auf Flammenstruktur, Gasphasenspeziesprofile und Rußpartikelgrößenverteilungen .....	143
7.1.3	Abschätzung des Einflusses der Abgasrezirkulation .....	151
7.2	Isooktan/Butanol-Flammen.....	163
7.3	Isooktan/Toluol- bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen.....	170
7.4	Zusammenfassende Bewertung des Einflusses biogener Kraftstoffe.....	174
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>181</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>186</b>
<b>A</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>208</b>
A.1	Reinheitsgrade der verwendeten Gase und Flüssigkeiten .....	208
A.2	Eigenschaften der verwendeten Massedurchflussregler .....	208
A.3	Eigenschaften der verwendeten Thermoelemente.....	209
A.4	Eigenschaften der verwendeten Differenzdruckmesser .....	209
A.5	Verwendete Einstellungen des SMPS .....	209
A.6	Messunsicherheitsberechnungen .....	210

## I Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Partikelausstoß verschiedener Motortechnologien (angelehnt an [Maricq 2009]) und EURO 6 Abgasnormgrenzwerte für Ottomotoren [EuKo 2012].....	2
Abbildung 1.2:	Hauptreaktionswege zur Propargyl-Bildung in der reinen Ethen-Flamme nach [Gerasimov 2012].....	7
Abbildung 1.3:	Links: Partikelgrößenverteilungen für Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 2,01$ ) für $HAB = 10$ mm (0% (■), 10% (○), 20% (▲) und 30% (▼) Ethanol), rechts: Rußvolumenbruch für Ethen/Ethanol-Flammen normiert auf den Rußvolumenbruch der Ethen-Flamme in Abhängigkeit vom Ethanolanteil für drei Äquivalenzverhältnisse [Salamanca 2012_1].....	9
Abbildung 2.1:	Ausgewählte Speziesprofile in einer eindimensionalen, laminaren Ethen/Luft-Vormischflamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 2,3$ und einer Vorwärmtemperatur der Edukte von 300 K (berechnet mit ABF-Reaktionsmechanismus [Appel 2000]).....	14
Abbildung 2.2:	Vereinfachtes Oxidationsschema von Kohlenwasserstoffen [Merker 2014] .....	16
Abbildung 2.3:	Schematische Darstellung der Hauptphasen des Rußbildungsprozesses [Bockhorn 1994] .....	19
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung der Rußkeimbildung .....	21
Abbildung 2.5:	Zusammenfassung der konkurrierenden Reaktionswege bei Wasserzugabe [Santner 2013] .....	24
Abbildung 2.6:	Reaktionspfade bei der unterstöchiometrischen Verbrennung von Isooktan ( $p = 0,1$ MPa, $\phi = 1,9$ ) [Marchal 2011] .....	31
Abbildung 2.7:	Reaktionspfade für partiell-vorgemischte Ethanol-Flammen mit den dazugehörigen Reaktionspartnern und deren anteiligem Beitrag (in %) zur Bildung des entsprechenden Edukts [Kohse 2010] .....	33
Abbildung 2.8:	Reaktionspfade der Verbrennung von n-Butanol bei $\phi = 0,5$ (normaler Text), $\phi = 1$ (fett), $\phi = 2$ (kursiv) [Sarathy 2009] .....	34
Abbildung 2.9:	C-H-Bindungsenergien [kcal/mol] für n-Butanol und iso-Butanol [Sarathy 2012] .....	36
Abbildung 2.10:	Synergieeffekt bei der Benzolbildung (A1) in einer Isooktan/Toluol-Diffusionsflamme [Raj 2012] .....	37
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung des verwendeten Flachflammenbrenners in Form eines McKenna-Brenners der Firma Holthuis & Associates [Holthuis 2014] .....	38

Abbildung 3.2:	Radiale Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten 10 mm über der Brennerplatte für drei Kaltgasgeschwindigkeiten, 5 cm/s, 10 cm/s und 20 cm/s (Rohsignal der Hitzdrahtanemometrie).....	40
Abbildung 3.3:	Strahlungskorrigierte radiale Temperaturprofile einer vorgemischten, laminaren Ethen-Flamme ( $\phi = 2,07$ , $v_0 = 8,26$ cm/s) für zwei verschiedene Flammenhöhen $HAB = 1,4$ mm und $HAB = 10$ mm.....	41
Abbildung 3.4:	Fließbild des Versuchsstandes für den Betrieb mit gasförmigen und flüssigen Brennstoffen .....	41
Abbildung 3.5:	Schematisches Fließbild des SMPS .....	46
Abbildung 3.6:	Schematisches Fließbild des nano-DMA .....	47
Abbildung 3.7:	Zählleistung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser des <i>TSI CPC Modell 3775</i> .....	47
Abbildung 3.8:	Beispiel für eine Rußpartikelgrößenverteilung mit allen wichtigen charakteristischen Größen.....	50
Abbildung 3.9:	Fließbild des verwendeten Probenahme- und Aufbereitungssystems für die Rußmessung .....	52
Abbildung 3.10:	Geschwindigkeit des Probegases in der Entnahmebohrung und Verdünnungsverhältnis als Funktion der Druckdifferenz über der Entnahmebohrung .....	55
Abbildung 3.11:	Normierte Rußpartikelgrößenverteilungen in einer Ethen-Flamme ( $\phi = 2,2$ , $v_0 = 8,26$ cm/s, $HAB = 7$ mm) für verschiedene Verdünnungsverhältnisse $f_D$ .....	56
Abbildung 3.12:	Temperaturprofil einer Ethen-Flamme ( $\phi = 2,07$ , $v_0 = 8,26$ cm/s) mit und ohne Sondeneinfluss .....	60
Abbildung 3.13:	OH*- Intensitätsprofile einer Ethen-Flamme ( $\phi = 2,07$ , $v_0 = 8,26$ cm/s) ohne Sonde, mit Sonde bei $HAB = 6$ mm und $HAB = 10$ mm (rechts: Vergrößerung) .....	60
Abbildung 3.14:	Gesamtanzahldichten in Abhängigkeit vom eingestellten Verdünnungsverhältnis (mit und ohne Korrektur der Diffusionsverluste) (oben) und reaktive Abweichung dieser zur Referenz-Gesamtanzahldichte (unten).....	62
Abbildung 3.15:	Beispiele für TEM-Bilder von Ethen-Ruß .....	65
Abbildung 3.16:	TEM-grid (links), Halterung für grid (Mitte), Probenahmesonde mit Antrieb (rechts).....	65

Abbildung 3.17:	Stromlinien überlagert mit dem Temperaturprofil für den ungestörten Fall (links) im Vergleich zu einem gestörten Fall (rechts) mit Wärmeverlust an die Sonde sowie den Flansch und Sog durch die Sondenöffnung bei $HAB = 6 \text{ mm}$ [Gururajan 2014] .....	68
Abbildung 3.18:	OH-Massenanteil-Profil für den ungestörten Fall (links) im Vergleich zu einem gestörten Fall (rechts) mit Wärmeverlust an die Sonde sowie den Flansch und Sog durch die Sondenöffnung [Gururajan 2014].....	69
Abbildung 3.19:	Vergleich der Konzentrationsprofile von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CH}_4$ für die Fälle (a) ungestört (undisturbed), (b) berechnet (calc.), (c) experimentell (exp.) in einer mageren, laminaren Methan-Flamme [Skovorodko 2013] .....	70
Abbildung 3.20:	Schematische Darstellung des Gasprobenahmesystems zur Messung der Spezieskonzentrationen mittels GC .....	72
Abbildung 3.21:	Temperatur- und Druckverlauf der Messmethode für den FID .....	73
Abbildung 3.22:	Typische spektrale Verteilung der emittierten Chemilumineszenz einer atmosphärischen Methan/Luft-Flamme [Lauer 2011] .....	76
Abbildung 3.23:	Reaktionsschema zur Bildung der Chemilumineszenz-Spezies ausgehend vom Hauptvorläufer Ethin [Kathrotia 2011] .....	78
Abbildung 3.24:	Konzentrationsprofile von Chemilumineszenz-Spezies einer Methan/Sauerstoff-Flamme bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen [Nau 2012] .....	78
Abbildung 3.25:	Aufbau des Messsystems zur Chemilumineszenz-Detektion bestehend aus 1-Filterhalter, 2-Objektiv, 3-Bildverstärker, 4-Sammellinse, 5-CCD-Kamera [Sauer 2015] .....	79
Abbildung 3.26:	Planck'sches Strahlungsspektrum: Spezifische spektrale Ausstrahlung eines schwarzen Körpers in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge [VDI Wärmeatlas 2006] .....	81
Abbildung 5.1:	Aufnahmen einer rußenden Ethen-Flamme mit $\phi = 2,2$ ohne Filter, mit $\text{OH}^*$ -Filter, mit $\text{CH}^*$ -Filter und mit RL-Filter (links) und dazugehörige axiale Intensitätsverteilungen von $\text{OH}^*$ , $\text{CH}^*$ und Rußleuchten (rechts).....	97
Abbildung 5.2:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen-Flamme mit $\phi = 2,2$ (Symbole: Experiment, Linien: Numerik).....	98
Abbildung 5.3:	Strahlungskorrigiertes axiales Flammentemperaturprofil (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen-Flamme mit $\phi = 2,2$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik).....	99
Abbildung 5.4:	TEM-Bilder von Ruß aus einer Ethen-Flamme mit $\phi = 2,2$ bei $HAB = 10 \text{ mm}$ .....	100

Abbildung 5.5:	Normierte Rußpartikelgrößenverteilungen in einer Ethen-Flamme mit $\phi = 2,2$ bei $HAB = 10$ mm, erstellt mittels TEM-Bilder-Auswertung.....	101
Abbildung 5.6:	Flammenspeziesprofile (trocken) in einer Ethen-Flamme mit $\phi = 2,2$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik).....	101
Abbildung 5.7:	OH*- Intensitätsprofile in Ethen-Flammen mit $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	104
Abbildung 5.8:	CH*- Intensitätsprofile in Ethen-Flammen mit $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	104
Abbildung 5.9:	Rußleuchten-Intensitätsprofile in Ethen-Flammen mit $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.....	105
Abbildung 5.10:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen-Flammen mit $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ (Symbole: Experiment, Linien: Numerik).....	105
Abbildung 5.11:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen-Flammen mit $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik) .....	106
Abbildung 5.12:	TEM-Bilder von Ruß aus einer Ethen-Flamme mit $\phi = 2,15$ bei $HAB = 10$ mm .....	107
Abbildung 5.13:	TEM-Bild von Ruß aus einer Ethen-Flamme mit $\phi = 2,31$ bei $HAB = 10$ mm .....	107
Abbildung 5.14:	Normierte Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen-Flammen ( $\phi = 2,15 / 2,31$ ) bei $HAB = 10$ mm, erstellt mittels TEM-Bilder-Auswertung .....	108
Abbildung 5.15:	Flammenspeziesprofile (trocken) in Ethen-Flammen mit $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik) .....	109
Abbildung 5.16:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) in Flamme A in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (schwarz: Literaturdaten, blau: eigene Messwerte) .....	111
Abbildung 5.17:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) in Flamme B in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (schwarz: Literaturdaten, blau: eigene Messwerte) .....	112
Abbildung 5.18:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) in Flamme C in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (schwarz: Literaturdaten, blau: eigene Messwerte) .....	113
Abbildung 5.19:	Vergleich der Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen- und Ethin-Flammen mit konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,07$ .....	114

Abbildung 5.20:	Vergleich der Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen- und Ethin-Flammen mit konstantem C/O-Verhältnis $C/O = 0,69$ .....	114
Abbildung 5.21:	Vergleich der Rußvolumenbrüche (oben) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen- und Ethin-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	115
Abbildung 6.1:	Fotos von Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	119
Abbildung 6.2:	OH*- (oben) und CH*- (unten) Intensitätsprofile in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen (rechts: Vergrößerung) .....	119
Abbildung 6.3:	Rußleuchten-Intensitätsprofile (links) und Rußvolumenbrüche (rechts) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	120
Abbildung 6.4:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ bei $HAB = 6 \text{ mm} / 8 \text{ mm} / 10 \text{ mm} / 12 \text{ mm}$ für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	121
Abbildung 6.5:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	122
Abbildung 6.6:	Gemessene und berechnete Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ bei $HAB = 6 \text{ mm} / 8 \text{ mm} / 10 \text{ mm} / 12 \text{ mm}$ für zwei Ethanolbeimischungen .....	123
Abbildung 6.7:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen (Symbole: Experiment, Linien: Numerik) .....	124
Abbildung 6.8:	Gemessene und berechnete Flammenspeziesprofile (trocken) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen .....	125

Abbildung 6.9:	Berechnete Flammenspeziesprofile (trocken) von Propargyl-Radikal und Pyren in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen .....	126
Abbildung 6.10:	Vergleich zwischen ähnlichen Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ : Vergleich von 5% Ethanol bei $HAB = 7$ mm und 10% Ethanol bei $HAB = 9$ mm (links); Vergleich von 5% Ethanol bei $HAB = 8$ mm und 10% Ethanol bei $HAB = 11$ mm (rechts) .....	127
Abbildung 6.11:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,2 / 2,3 / 2,4$ bei $HAB = 10$ mm für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	128
Abbildung 6.12:	Rußvolumenbruch von Ethen/Ethanol-Flammen normiert auf Rußvolumenbruch von reinen Ethen-Flammen in Abhängigkeit des Ethanolanteils vom Gesamtkohlenstoff für verschiedene Äquivalenzverhältnisse bei $HAB = 10$ mm .....	128
Abbildung 6.13:	Fotos von Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis $C/O = 0,7$ für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	129
Abbildung 6.14:	OH*- (oben) und CH*- (unten) Intensitätsprofile in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis $C/O = 0,7$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen (rechts: Vergrößerung) .....	130
Abbildung 6.15:	Rußleuchten-Intensitätsprofile (links) und Rußvolumenbrüche (rechts) in Ethen/ Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis $C/O = 0,7$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	130
Abbildung 6.16:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis $C/O = 0,7$ bei $HAB = 6$ mm / 8mm / 10 mm / 12 mm für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	131
Abbildung 6.17:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis $C/O = 0,7$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	131
Abbildung 6.18:	Flammenspeziesprofile (trocken) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis $C/O = 0,7$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen.....	132



Abbildung 6.19:	Rußvolumenbrüche in Ethen/Ethanol-Flammen in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis bei $HAB = 10$ mm für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	133
Abbildung 7.1:	Foto einer instabilen Isooktan/Sauerstoff/Argon-Flamme ( $\phi = 2,4$ , $v_0 = 6,5$ cm/s, 21 Vol.-% $O_2$ im Oxidator, $T_{Vorwärm} = 363$ K).....	135
Abbildung 7.2:	Stromlinienverlauf in einer Flamme bei hydrodynamischen Instabilitäten [Matalon 2006].....	136
Abbildung 7.3:	Skizze thermo-diffusiver Instabilitäten (nicht ausgefüllte Pfeile = molekulare Diffusion und ausgefüllte Pfeile = thermische Diffusion, $s_L$ = örtliche laminare Brenngeschwindigkeit und $s_L^0$ = laminare Brenngeschwindigkeit der ebenen Flammenfront) (angelehnt an [Poinsot 2005]) .....	137
Abbildung 7.4:	Abhängigkeit des kritischen Flammenabstandes $L_C$ von der laminaren Flammenfrontdicke $\delta_{L,in}$ für Methan-Flammen [Yu 2013].....	141
Abbildung 7.5:	Fotos von Isooktan-Flammen ( $\phi = 2,2$ , $v_0 = 5$ cm/s, $T_{Vorwärm} = 358$ K) im sichtbaren Bereich und mit Filter bei 318 nm (Einzelbilder $OH^*$ -Verteilung) für verschiedene Sauerstoffanteile im Oxidator .....	142
Abbildung 7.6:	Axiale $OH^*$ -Profile in Isooktan/Sauerstoff/Stickstoff- bzw. Isooktan/Sauerstoff/Argon-Flammen für verschiedene volumetrische Sauerstoffanteile im Oxidator und $\phi = 2,2$ .....	142
Abbildung 7.7:	Fotos von Isooktan/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis $\phi = 2,3$ für verschiedene Ethanolbeimischungen.....	144
Abbildung 7.8:	Strahlungskorrigierte Temperaturprofile in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	144
Abbildung 7.9:	$OH^*$ - Intensitätsprofile in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen .....	145
Abbildung 7.10:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ .....	146
Abbildung 7.11:	Rußvolumenbrüche in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit vom Ethanolanteil im flüssigen Brennstoff .....	147
Abbildung 7.12:	Wasserstoffprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	148
Abbildung 7.13:	Kohlenstoffmonoxidprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.....	148
Abbildung 7.14:	Kohlenstoffdioxidprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.....	149

Abbildung 7.15: Ethenprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	149
Abbildung 7.16: Methanprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	150
Abbildung 7.17: Ethinprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	150
Abbildung 7.18: Benzolprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	151
Abbildung 7.19: OH*- Intensitätsprofile in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit H <sub>2</sub> O-Beimischung .....	153
Abbildung 7.20: Flammenspeziesprofile (trocken) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit H <sub>2</sub> O-Beimischung .....	154
Abbildung 7.21: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit H <sub>2</sub> O-Beimischung .....	156
Abbildung 7.22: Rußpartikelgrößenverteilungen in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit H <sub>2</sub> O-Beimischung .....	156
Abbildung 7.23: OH*- Intensitätsprofile in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit CO <sub>2</sub> -Beimischung .....	157
Abbildung 7.24: Flammenspeziesprofile (trocken) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit CO <sub>2</sub> -Beimischung .....	158
Abbildung 7.25: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit CO <sub>2</sub> -Beimischung .....	159
Abbildung 7.26: Rußpartikelgrößenverteilungen in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit CO <sub>2</sub> -Beimischung .....	160
Abbildung 7.27: OH*- Intensitätsprofile in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30% .....	160

Abbildung 7.28:	Flammenspeziesprofile (trocken) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30% .....	161
Abbildung 7.29:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30%.....	162
Abbildung 7.30:	Rußpartikelgrößenverteilungen in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30% .....	162
Abbildung 7.31:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Isooktan/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,4$ .....	164
Abbildung 7.32:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Isooktan/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,4$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	165
Abbildung 7.33:	Flammenspeziesprofile (trocken) in Isooktan/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,4$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.....	167
Abbildung 7.34:	Rußpartikelgrößenverteilungen in der nB20- und der iB20-Flamme mit $\phi = 2,4$ .....	168
Abbildung 7.35:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in der nB20- und der iB20-Flamme mit $\phi = 2,4$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	168
Abbildung 7.36:	Rußvolumenbrüche in Isooktan/Butanol-Flammen mit $\phi = 2,4$ in Abhängigkeit vom Butanolanteil im flüssigen Brennstoff .....	169
Abbildung 7.37:	Flammenspeziesprofile (trocken) in der nB20- und der iB20-Flamme mit $\phi = 2,4$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.....	170
Abbildung 7.38:	Rußpartikelgrößenverteilungen in Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,2$ .....	172
Abbildung 7.39:	Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,2$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.....	172
Abbildung 7.40:	Flammenspeziesprofile (trocken) in Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,2$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	173

Abbildung 7.41:	Gesamtanzahldichten (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) aller untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	175
Abbildung 7.42:	Gesamtanzahldichten (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) aller untersuchten Isooktan/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.....	176
Abbildung 7.43:	Gesamtanzahldichten (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) aller untersuchten Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit von der Flammenhöhe .....	177
Abbildung 7.44:	Vergleich der Rußvolumenbrüche in Isooktan/Ethanol- und Isooktan/n-Butanol-Flammen (oben) und Isooktan/n-Butanol-, Isooktan/Toluol- und Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen (unten) mit $\phi = 2,3$ in Abhängigkeit vom jeweiligen Anteil der beigemischten Komponente im flüssigen Brennstoff (blau markiert: Isooktan-Referenzflamme) .....	178
Abbildung 7.45:	Prozentuale Änderung des Rußvolumenbruchs aller untersuchten Flammen mit $\phi = 2,3$ im Vergleich zur Isooktan-Flamme (Referenzflamme) für $HAB = 10$ mm.....	179
Abbildung 7.46:	Prozentuale Änderung der Gesamtanzahldichte aller untersuchten Flammen mit $\phi = 2,3$ im Vergleich zur Isooktan-Flamme (Referenzflamme) für $HAB = 10$ mm.....	180
Abbildung A.1:	Schema der vereinfachten Energiebilanz eines umströmten Thermoelements.....	220

## II Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Eigenschaften der untersuchten gasförmigen Brennstoffe [GESTIS 2016].....	26
Tabelle 2.2:	Eigenschaften der untersuchten flüssigen Brennstoffe [Jin 2011, Joos 2006, GESTIS 2016] .....	30
Tabelle 3.1:	Überblick über ausgewählte Rußmessmethoden.....	44
Tabelle 3.2:	Übersicht über die verwendeten Filter mit den charakteristischen Eigenschaften .....	80
Tabelle 4.1:	Parameter der numerischen Simulation und axiale Verschiebung für die untersuchten Ethen- und Ethen/Ethanol-Flammen .....	94
Tabelle 5.1:	Eigenschaften der Ethen-Flammen mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen.....	95
Tabelle 5.2:	Vergleich der Partikeldurchmesser von SMPS und TEM für Ethen-Flammen ( $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ ) .....	109
Tabelle 5.3:	Eigenschaften der Referenzflammen des zweiten <i>International Sooting Flame Workshops 2014</i> .....	110
Tabelle 5.4:	Eigenschaften der Ethen- und Ethin-Flammen .....	114
Tabelle 6.1:	Eigenschaften der untersuchten Ethen/Ethanol-Flammen .....	118
Tabelle 7.1:	Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen .....	134
Tabelle 7.2:	Lewis-Zahlen bezogen auf Sauerstoff für verschiedene Isooktan/Sauerstoff/Stickstoff bzw. Argon-Gemische ( $p = 1,0135$ bar, $T = 358$ K) .....	140
Tabelle 7.3:	Vergleich von gemessenen, maximalen und adiabaten Flammentemperaturen in Isooktan/Ethanol-Flammen mit $\phi = 2,3$ .....	144
Tabelle 7.4:	Rußgrenzen von Isooktan/Ethanol-Flammen.....	145
Tabelle 7.5:	Eigenschaften der untersuchten E85-Flammen .....	153
Tabelle 7.6:	Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Butanol-Flammen .....	163
Tabelle 7.7:	Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Toluol- bzw. Isooktan/Toluol/n Butanol-Flammen .....	171
Tabelle A.1:	Übersicht Komponentenkalibrierung GC ( <i>I</i> -linear, <i>q</i> -quadratisch, <i>abc</i> -Koeffizienten, $R^2$ -Bestimmtheitsmaß, $v_{x0}$ -Verfahrensstandardabweichung, $v_{x0}+2,00$ relative Gesamtabweichung).....	217

**III Verzeichnis für Formelzeichen und Abkürzungen****Lateinische Buchstaben**

$a$	Thermische Diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$A$	Querschnittsfläche	$\text{m}^2$
$A_C$	Proportionalitätsfaktor	-
$C/H$	Verhältnis von Kohlenstoff- zu Wasserstoffatomen	-
$C/O$	Verhältnis von Kohlenstoff- zu Sauerstoffatomen	-
$C_C$	Cunningham Slip-Korrekturfaktor	-
$CMD$	Mittlerer Partikeldurchmesser	nm
$d$	Durchmesser des Rußprobenahmesondenrohrs	mm
$D$	Molekulare Diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d_0$	Durchmesser der Rußprobenahmesondenöffnung	mm
$D_m$	Mobilitätsdurchmesser	nm
$D_p$	Partikeldurchmesser	nm
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$e$	Elementarladung	-
$F$	Widerstandskraft	$\text{kg m s}^{-2}$
$f_D$	Verdünnungsverhältnis	-
$f_v$	Rußvolumenbruch	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$
$H_u$	Heizwert	$\text{kJ kmol}^{-1}$
$HAB$	Höhe über der Brennerplatte	mm
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$\text{J K}^{-1}$
$Kn$	Knudsenzahl	-
$L$	Länge	m
$L_c$	Kritischer Flammenabstand	m
$L_{min}$	Minimaler Luftbedarf	$\text{mol mol}^{-1}$
$Le$	Lewiszahl	-
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg s}^{-1}$
$M$	Molare Masse	$\text{kg kmol}^{-1}$
$n$	Anzahl der Ladungen	-
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	$\text{mol s}^{-1}$
$N$	Gesamtanzahldichte	$\# \text{cm}^{-3}$
$Nu$	Nusseltzahl	-
$p$	Druck	bar
$p_u$	Umgebungsdruck	bar
$p_0$	Druck an der Rußprobenahmesondenöffnung	bar
$p_1$	Druck am Anfang des Rußprobenahmesondenrohrs	bar
$Pe$	Pecletzahl	-
$Q$	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$Q_{Sh}$	Massenstrom der Schleierluft im DMA	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$r$	Radius	m
$Re$	Reynoldszahl	-
$s$	Wandstärke des Rußprobenahmesondenrohrs	mm
$s_L$	Laminare Brenngeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$Stk$	Stokeszahl	-

$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	K
$T_0$	Temperatur an der Rußprobenahmesondenöffnung	K
$T_{adiabat}$	Adiabate Flammentemperatur	K
$T_{fl}$	Fluidtemperatur	K
$T_{N2}$	Temperatur des Verdünnungsstickstoffs des Rußprobenahmesystems	K
$T_{SMPS}$	Fluidtemperatur im SMPS	K
$T_{Vorwärm}$	Vorwärmtemperatur der Edukte	K
$u$	Gasgeschwindigkeit im Rußprobenahmesondenrohr	m s <sup>-1</sup>
$u_0$	Gasgeschwindigkeit in der Rußprobenahmesondenöffnung	m s <sup>-1</sup>
$u_{dep}$	Ablagerungsgeschwindigkeit der Partikel an einer Kanalwand	m s <sup>-1</sup>
$V$	Mitttelwert der Spannung des inneren Zylinders des DMA	V
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
$v_0$	Kaltgasgeschwindigkeit der Edukte (bei 1 bar und 273 K, bezogen auf einen leeren Zylinder mit dem gleichen Durchmesser)	cm s <sup>-1</sup>
$x$	Anteil biogener Kraftstoff im Brennstoffgemisch	-
$Z_p$	Elektrische Mobilität	m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

### Griechische Buchstaben

$\alpha_k$	Wärmeübergangskoeffizient	W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$\gamma$	Hafteffizienz	-
$\delta_L$	Laminare Flammenfrontdicke	m
$\varepsilon$	Emissionsgrad	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\lambda$	Mittlere freie Weglänge	-
$\lambda$	Rohrreibungszahl	-
$\lambda_{FI}$	Wärmeleitfähigkeit	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\nu$	Kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\rho$	Dichte	kg m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante	W m <sup>-2</sup> K <sup>-4</sup>
$\sigma_0$	Reaktive Oberflächendichte	mol cm <sup>-2</sup>
$\sigma_g$	Geometrische Standardabweichung	-
$\tau$	Relaxationszeit eines Partikels	s
$\phi$	Äquivalenzverhältnis	-

### Sonderzeichen

#	Anzahl der Rußpartikel
---	------------------------

### Abkürzungen

ABE	Aceton-Butanol-Ethanol
AFM	Atomic Force Microscopy
AGR	Abgasrezirkulation
AIM	Aerosol Instrument Manager
BDE	Benzindirekteinspritzung

---

CMD	Count Median Diameter
CPC	Condensation Particle Counter
CTA	Constant Temperature Anemometry
DMA	Differential Mobility Analyzer/Analysis
DR	Dilution Ratio
EAG	Elektrosprayaerosolgenerator
EC	Electrostatic Classifier
FFV	Flexible Fuel Vehicles
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier Transformation Infrarot
GC	Gaschromatograph
GG	Gleichgewicht
HAB	Height above the Burner
HACA	Hydrogen Abstraction C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Addition
IPS	Insertion Particle Sampling
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LII	Laserinduzierte Inkandeszenz
MAC	Methyl Addition/Cyclization
MBMS	Molecular Beam Mass Spectrometry
NFS	Nuclepore Filtration Sampling
PAC	Phenyl Addition/Cyclization
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PRF	Primary Reference Fuel
RL	Rußleuchten
ROZ	Research Oktanzahl
RPGV	Rußpartikelgrößenverteilung
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SPSD	Soot Particle Size Distribution
TE	Thermoelement
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPP	Thermophoretic Piston Probe
TPS	Thermophoretic Particle Sampling
UV	Ultravioletter Wellenlängenbereich
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor



## 1 Einleitung und technologischer Hintergrund

Weltweit werden mehr als 80% der Primärenergie über Verbrennungsvorgänge, vor allem von fossilen Brennstoffen, in Nutzenergie umgewandelt. Die Problematik der notwendigen Reduzierung der Emissionen ist dabei nicht nur aus den Bereichen der Kraftwerkstechnik und der Luftfahrt, sondern vor allem aus der Kraftfahrzeugbranche bekannt. Im letzten Jahrhundert gab es massive Fortschritte um einerseits die Wirkungsgrade der Verbrennungsprozesse zu erhöhen, aber andererseits auch die Emissionen zu senken. Verbrennungstechnologien müssen zwingend effizienter werden um die Klimaveränderung als Folge anthropogener Treibhausgase ( $\text{CO}_2$ ) zu minimieren. Zugleich muss der Ausstoß von toxischen Spurenschadstoffen, wie beispielsweise Stickoxiden, welche vor allem in Ballungszentren in hoher Konzentration vorliegen, reduziert werden.

Im Gegensatz zu den Bildungsmechanismen von gasförmigen Emissionen, wie z. B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{CO}$ , sind die von Partikel- und Staubemissionen in Verbrennungsprozessen heutzutage am wenigsten verstanden. Zuerst stand das Erreichen einer vollständigen Umsetzung des Brennstoffes während des Verbrennungsvorgangs im Fokus, sodass die Konzentrationen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid im Abgas minimiert wurden. 1970 wurde die erste europäische Richtlinie mit dem Ziel, die Emissionen von Verbrennungsmotoren im Kraftfahrzeugbereich in Form von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu reduzieren, verabschiedet. Später wurde aufgrund der Problematik des sauren Regens an der Reduktion der Schwefeloxide gearbeitet. Im Verkehrssektor wurden vermehrt schwefelarme Kraftstoffe eingesetzt, wohingegen im Kraftwerksbereich die Abgase entsprechend nachbehandelt wurden. Mit der gesetzlich vorgeschriebenen Einführung des Drei-Wege-Katalysators für Fahrzeuge mit Ottomotor im Jahr 1985 wurde die Abgasnachbehandlung im Kraftfahrzeug vorangebracht. Die Mechanismen der Bildung von Stickoxiden wurden verstanden und Technologien zur Reduzierung dieser entwickelt. In den letzten Jahren wurde verstärkt daran gearbeitet ein Verständnis für die Bildung von Partikelemissionen im Verbrennungsprozess zu entwickeln. Mit der EURO 2 Abgasnorm wurde 1996 erstmals die maximal zulässige Partikelmasse für Dieselmotoren gesetzlich festgeschrieben. Erst 2009 fand mit der EURO 5 Norm auch eine Begrenzung der Partikelmasse für Benzinmotoren statt. Zusätzlich zur Partikelmasse wurde mit der EURO 6 Norm 2014 auch die zulässige Rußpartikelanzahl von Straßenfahrzeugen mit Ottomotor limitiert.

In Abbildung 1.1 ist der Rußpartikelausstoß für verschiedene Motortechnologien und die aktuellen Grenzwerte der EURO 6 Norm für Ottomotoren im Überblick dargestellt. Es wird deutlich, dass die Motoren mit Benzindirekteinspritzung (BDE) teilweise außerhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte liegen. Somit besteht weiterhin die Notwendigkeit an der Verbesserung und der Entwicklung neuer Methoden zur Reduktion des Rußausstoßes zu arbeiten. Aus diesem Grund ist es dringend erforderlich die grundlegenden Prozesse der Rußpartikelbildung und die Einflussparameter im Detail zu verstehen. Aus der Abbildung geht außerdem hervor, dass die Partikelemissionen von Dieselmotoren durch die Verwendung von Partikelfiltern so stark minimiert werden können, dass

die Grenzwerte der EURO Norm eingehalten werden können. Die starke Bildung von Rußpartikeln bei der dieselmotorischen Verbrennung ist schon lange bekannt, sodass sekundäre Maßnahmen zur Senkung der Emissionen Stand der Technik sind. Bei Ottomotoren ist dies nicht der Fall und aufgrund der Grenzwerte der EURO 6 Norm findet erst jetzt ein Sinneswandel statt.

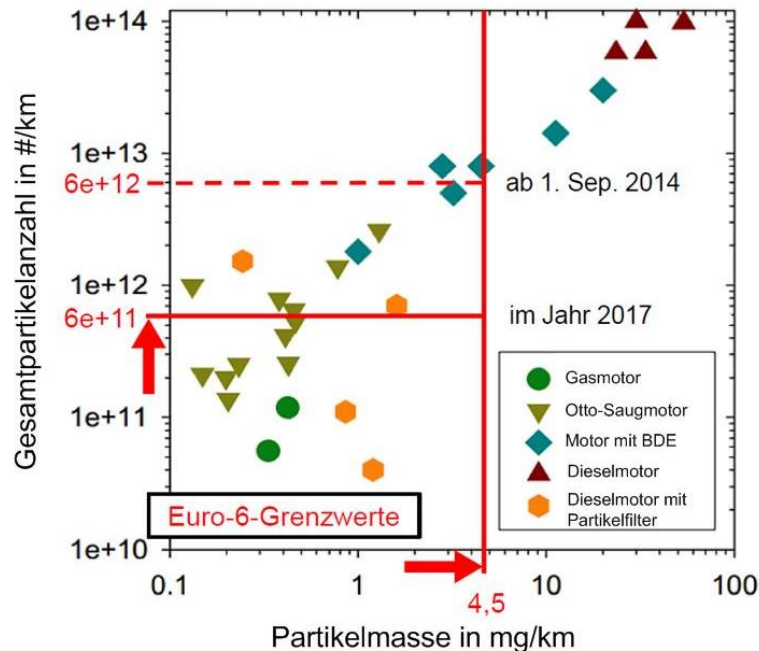


Abbildung 1.1: Partikelaußstoß verschiedener Motortechnologien (angelehnt an [Maricq 2009]) und EURO 6 Abgasnormgrenzwerte für Ottomotoren [EuKo 2012]

Zusätzlich zu den verschärften Grenzwerten für Partikelemissionen für Kraftfahrzeuge werden vermehrt biogene oder synthetische Kraftstoffe eingesetzt um einerseits dem steigenden Bedarf an Energieträgern im Transportsektor entgegenzuwirken und andererseits den CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu reduzieren. Die Auswirkungen der Beimischung biogener Kraftstoffe zum fossilen Kraftstoff in Hinsicht auf den Rußausstoß sind jedoch noch weitestgehend unbekannt und Studien zeigen gegensätzliche Ergebnisse, weswegen sich vielfältige neue Fragestellungen ergeben.

### 1.1 Rolle von Ruß in der Verbrennung

Kohlenstoff ist einzigartig in seiner Eigenschaft thermodynamisch und kinetisch stabile Verbindungen zu anderen Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen zu bilden. Dies ist der Grund für die Bildung von festen Rußpartikeln in Verbrennungsprozessen bei sehr hohen Temperaturen. Ruß (engl. soot) entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen unter brennstoffreichen Bedingungen. Im Gegensatz dazu stehen Koks, Carbon Black und Teer, welches Produkte aus pyrolytischen Prozessen sind [Haynes 1981]. Der Begriff „Ruß“ bezeichnet die kondensierte Phase an kohlenstoffhaltigen Partikeln, welche durch Gasphasenprozesse erzeugt werden. Ruß besteht aus elementarem Kohlenstoff und kann bis zu 20% Wasserstoff enthalten, welcher in kondensierten aromatischen Ringstrukturen gebunden ist [Glassmann 2015]. Es kön-

nen auch Elemente des eingesetzten Brennstoffes (z. B. Schwefel und Stickstoff) enthalten sein und oxidiertes Ruß kann außerdem Sauerstoff beinhalten.

Rußpartikel, welche in einem gasförmigen Medium vorliegen, bilden Aerosole und können in Größe, Form, Dichte und chemischer Zusammensetzung variieren. Partikel im Größenbereich von 1 nm bis 100 nm werden als Nanopartikel bezeichnet. Eine Gruppe von Partikeln, welche durch Oberflächenspannung oder *Van-der-Waals-Kräfte* zusammengehalten wird, hat die Bezeichnung Agglomerat. Ein Aggregat vereinigt heterogene Partikel mit verschiedener Größe, Form und chemischer Zusammensetzung. [Baron 2001]

Die Detektion der Bildung erster Rußkeime ist schwierig, da kein klarer Übergang von der Gas- zur Flüssigphase bzw. von der Flüssig- zur Feststoffphase erkennbar ist. Neu gebildeter Ruß (Partikeldurchmesser < 10 nm) besteht aus Polyzyklen mit Seitenketten, das molare C/H-Verhältnis liegt etwa bei 1 und die Dichte bei 1,5 g/cm<sup>3</sup> [Cain 2011]. Untersuchungen zur Zusammensetzung und Struktur von frischem Ruß haben gezeigt, dass im Gegensatz zu gealtertem Ruß sehr viele aliphatische Bestandteile vorhanden sind [Cain 2011, Santamaria 2010]. Die Rußalterung führt zu einer Anhäufung von Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt. Gealterter Ruß hat ein C/H-Verhältnis im Bereich 8:1 bis 12:1 und eine Massendichte im Bereich 1,8 g/cm<sup>3</sup> bis 2,0 g/cm<sup>3</sup> [Haynes 1981].

Rußemissionen eines Verbrennungsprozesses resultieren aus der Bildung und der Oxidation der Rußpartikel. Bei der Entwicklung und dem Betrieb von Verbrennungssystemen ist demzufolge die Vermeidung der Rußbildung auch heute noch einer der Schwerpunkte. Chemische und physikalische Zusammenhänge der komplexen Bildung von festen Kohlenstoffstrukturen aus ursprünglich kleinen Kohlenwasserstoffen werden detailliert untersucht, um diese zu verstehen.

Ruß ist in der Verbrennungstechnik aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften oftmals erwünscht und wird teilweise sogar gezielt erzeugt. In industriellen Wärmebehandlungsanlagen (z. B. Kalzinierung) beispielsweise wird Ruß, welcher zwischenzeitlich im Hochtemperaturprozess gebildet wird, aufgrund seines hohen Strahlungswärmeübergangs gezielt genutzt, um homogene Temperaturverteilungen zu erhalten. Um die Emission der Rußpartikel zu vermeiden, wird das Abgas vorm Verlassen der Anlage abgebrannt bzw. wenn danach immer noch Partikel enthalten sind, gefiltert.

Ruß mit einer ganz bestimmten Qualität, welcher dann Carbon Black genannt wird, findet außerdem Anwendung in Autoreifen und als Pigment in Tonern für Kopierer und Laserdrucker. Er wird außerdem zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanomaterialien, wie z. B. Kathodenkatalysatoren in farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (engl. *dye-sensitized solar cells*) [Grätzel 2003] und als Katalysatorsupport in Direkt-Methanol- und anderen Brennstoffzellen [Bashyam 2006] genutzt.

Rußpartikel sind Bestandteil der Aerosole, welche bei industriellen Verbrennungsprozessen und bei der motorischen Verbrennung entstehen und in die Atmosphäre gelangen. Die Feststoffpartikel haben einen negativen Einfluss auf die menschliche Gesundheit, da sie als Verursacher von Lungen-, Herz- und Krebserkrankungen gelten [Kennedy

2007, Kreyling 2006, Alföldy 2009]. Dabei spielen vor allem die Größenverteilung der Rußpartikel und deren chemische Zusammensetzung und nur bedingt die Rußmasse eine Rolle. Die sehr kleinen Partikel im zweistelligen nm-Bereich können viel tiefer in menschliche Atemwege gelangen und können in größerer Zahl im Blut adsorbiert und transportiert werden. Des Weiteren hat das Rußaerosol in mehrfacher Hinsicht einen Einfluss auf den globalen Treibhauseffekt. Das Absorptionsvermögen der schwarzen Partikel führt zu einer direkten Zunahme der Erwärmung der Atmosphäre. Es werden vermehrt Wolken gebildet, welche weniger effizient Niederschlag abscheiden können, was zu einer Störung im Wasserkreislauf führt und somit das Austrocknen des Planeten fördert [Ramanathan 2009, Gomes 2011].

Aus der Rußpartikelbildung in technischen Prozessen können sich außerdem auch Nachteile in Bezug auf Betriebsstörungen und die Lebenszeit technischer Anlagen ergeben, wenn es zu übermäßigen und ungewollten Ablagerungen oder zu Erosion kommt.

Aus den beschriebenen Vor- und Nachteilen, die im Zusammenhang mit Ruß stehen, wird die Bedeutung der richtigen Voraussage der Rußbildung ersichtlich. Ziel der Forschung ist es, den Rußbildungsmechanismus in Abhängigkeit verschiedener Parameter im Detail zu verstehen und mit Hilfe von Modellen mathematisch zu beschreiben, um für praktische Probleme eine Voraussage für die Rußbildung treffen zu können [Bockhorn 2009].

## **1.2 Einsatz biogener Kraftstoffe in der motorischen Verbrennung**

Biogene Kraftstoffe werden vermehrt in der motorischen Verbrennung eingesetzt um die fossilen Kraftstoffe zu ersetzen und, da sie als CO<sub>2</sub> neutral gelten, die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu vermindern. Bis 2015 betrug der Grenzwert 130 g CO<sub>2</sub>/km für alle neu zugelassenen Fahrzeuge eines Herstellers. Bis 2021 hat die Europäische Union einen Wert von 95 g CO<sub>2</sub>/km als Ziel für den mittleren Flottenausstoß mit Korrekturfaktoren je nach Gewichtsklasse des Herstellers für Neuwagen festgelegt [EuKom 2012]. Außerdem sollen bis 2020 mindestens 10% der notwendigen Energie im Transportsektor durch erneuerbare Energieträger abgedeckt werden [EuCom 2009].

Ethanol, Butanol und Methanol sind die wichtigsten Vertreter der biogenen Kraftstoffe, welche eine Alternative zu den fossilen Benzinkraftstoffen bieten. Biogene Stoffe werden als Futter- oder Nahrungsmittel eingesetzt und weisen darüber hinaus ein großes Potential für die stoffliche und energetische Nutzung auf. Über 90% der globalen Produktion von Biokraftstoffen konzentriert sich in den USA, Brasilien und Europa [Coyle 2007]. Bioethanol ist ein Biokraftstoff der ersten Generation und wird bereits weltweit zum konventionellen Kraftstoff beigemischt. Besonders Biokraftstoffe der zweiten Generation, wie Butanol, gewinnen jedoch immer mehr an Bedeutung, da für die Herstellung Biomasse aus Lignocellulose oder Pflanzenresten eingesetzt werden kann und somit eine geringere Konkurrenz zur Futter- und Nahrungsmittelindustrie besteht. [Demirbas 2009]

Die Bioethanolproduktion in Brasilien findet ausschließlich auf Basis von Zuckerrohr statt und gehört zu den wichtigsten Industriezweigen. Brasilien war über Jahrzehnte der

größte Bioethanolproduzent der Welt und wurde erst 2006 von den USA, welche vorwiegend Mais als Biomasse nutzen, als Weltmarktführer abgelöst [BDBE 2014]. Die Produktion von Bioethanol in Europa beruht auf Weizen, Gerste, Roggen und Zuckerrüben. In Deutschland werden zum größten Teil Futtergetreide und Industrierüben als Grundstoffe verwendet. Mit der Richtlinie 2003/30/EG vom 8. Mai 2003 wurde in Europa die Grundlage für Bioethanol als „Kraftstoff der Zukunft“ gelegt [EuPar 2003]. Seitdem wird üblichen Kraftstoffen 5% Ethanol beigemischt. Dieser Kraftstoff ist für jedes Auto ohne weitere Umrüstungen zu verwenden und bedarf keiner weiteren Kennzeichnung [Brysch 2008]. Besonders kontrovers wurde in Deutschland der 2010 eingeführte Kraftstoff E10 diskutiert. Global hat vor allem E85 große Bedeutung erlangt, wobei die Ottomotoren an den Betrieb mit Benzin/Ethanol-Mischungen angepasst werden müssen. In Schweden, Brasilien und den USA sind die so genannten Flex-Fuel-Vehicles (FFV) weit verbreitet und alltagstauglich. Auch in Deutschland ist E85 inzwischen an mehreren hundert freien Tankstellen erhältlich und FFVs sind verfügbar [Schmitz 2009].

Verbrennungsmotoren wurden für den Betrieb mit den traditionellen Fraktionen von Mineralölen (Benzin, Diesel) entwickelt und die Einflüsse der Beimischung von biogenen Komponenten auf die Verbrennungsprozesse wurden noch nicht im Detail verstanden. Der Stand der Forschung zur Beimischung von biogenen Kraftstoffen wie Ethanol oder Butanol in Motoren zeigt widersprüchliche Ergebnisse auf. Es existieren sowohl Studien, welche eine Reduktion des Rußausstoßes bei Zumischung von Ethanol nachweisen [Lee 2009, Storey 2012] als auch Studien, in denen eine Erhöhung der Partikelemissionen festgestellt wurde [Chen 2011, Daniel 2013]. In [Storch 2017] wurde detailliert untersucht, welchen Einfluss die biogenen Kraftstoffe Ethanol und Butanol auf die Partikelbildung im Ottomotor haben und wie sich die verschiedenen Betriebsbedingungen des Motors, z. B. beim Kaltstart, darauf auswirken.

### **1.3 Stand der Forschung zum Einfluss biogener Kraftstoffe auf die Rußbildung in Flammen**

Dieses Unterkapitel bietet einen Überblick über den aktuellen Wissenstand zum Einfluss der Ethanol- und Butanol-Beimischung auf die Flammentemperaturen, die Bildung der gasförmigen Hauptspezies und Rußvorläufer und die Rußbildung in vorgemischten Kohlenwasserstoff-Flammen. Allgemein ist bekannt, dass molekular gebundener Sauerstoff zur Senkung der Rußbildung führt, da weniger Rußvorläufer gebildet werden [Pepiot 2008, Inal 2002]. Laut Wu et al. [Wu 2006] kann die Beimischung von oxygenierten Stoffen zu Kohlenwasserstoff-Flammen die Rußbildung auf drei verschiedene Wege beeinflussen: Die Beimischung kann einen Effekt auf die Flammentemperaturen haben, welche wiederum die Rußbildung beeinflusst. Weiterhin kann Kohlenstoff, welcher für den Rußbildungsweg zur Verfügung steht, aufgrund der Beimischung oxidiert werden, wodurch sich Kohlenstoffmonoxid bildet. Der dritte Weg ist die Bildung von Rußvorläufern aus Kohlenwasserstoffen, welche während der Reaktion der biogenen Komponente gebildet werden. Die Bildung von aromatischen Spezies, welche aus den gasförmigen Rußvorläufern entstehen, ist ein sehr komplexer und radikal-getriebener Prozess, wobei Reaktionen, die

zur Oxidation des Kohlenstoffs zu CO und CO<sub>2</sub> und Reaktionen, die zur Bildung von aromatischen Spezies und ihren Vorläufern führen, stets konkurrieren. Die Menge der emittierten aromatischen Spezies ist somit das Resultat aus der Bildung und Oxidation der Aromaten. Die Beimischung von Ethanol oder Butanol, welche ebenfalls eine weitere Kohlenstoffquelle darstellen, kann nicht nur die Temperatur, sondern auch die Radikalkonzentrationen in der Flamme und somit die Bildung der Rußpartikel verändern.

Die Untersuchungen von Salamanca et al. [Salamanca 2012\_1], Gerasimov et al. [Gerasimov 2012], Korobeinichev et al. [Korobeinichev 2011] und Wu et al. [Wu 2006] in vorgemischten, eindimensionalen Flammen haben gezeigt, dass die maximalen Flammentemperaturen mit der Zumischung von Ethanol zum Referenzbrennstoff Ethen leicht ansteigen. Die adiabate Flammentemperatur von Ethanol ist geringer als die von Ethen, was eigentlich zu einer Verringerung der Flammentemperaturen führen müsste, wenn Ethanol beigemischt wird. Allerdings sinkt auch die laminare Brenngeschwindigkeit mit der Ethanolbeimischung ab, was dazu führt, dass sich die ethanolhaltige Flamme in größerer Entfernung zur Brenneroberfläche stabilisiert, was eine Verringerung der Wärmeverluste an den Brenner verursacht [Wu 2006]. Zusätzlich dazu sollten die Wärmeverluste aufgrund der verminderten Rußstrahlung in den Flammen mit Ethanol niedriger sein, was diesen Trend unterstützen würde.

Der Einfluss der Ethanolbeimischung auf die Hauptspezies Wasser, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid in Ethen-Flammen wurde von Gerasimov et al. [Gerasimov 2012] und Korobeinichev et al. [Korobeinichev 2011] untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass sich die Ethanolbeimischung in einer Erhöhung der Spezies H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie in geringerem Maß von CO<sub>2</sub> im Abgas auswirkt, während der CO-Anteil sinkt.

Entsprechend der ausgewerteten Literatur führt die anteilige Substitution von Kohlenwasserstoff-Brennstoffen durch Ethanol außerdem zu einer Reduktion der Konzentrationen u. a. folgender Rußvorläufer in Flammen: Ethin [Gerasimov 2012, Kasper 2007, Dias 2014], Propargylradikale [Kasper 2007, Korobeinichev 2011, Bierkandt 2015] und Benzol [Kasper 2007, Korobeinichev 2011]. In der Folge sind die Konzentrationen der PAK geringer und es bildet sich weniger Ruß [Bierkandt 2015]. Eine detaillierte Reaktionspfadanalyse von Dias et al. zeigt, dass bei der Verbrennung von Ethanol Spezies, wie z. B. das CH<sub>3</sub>CHOH-Radikal, als Zwischenprodukte entstehen, welche bei der Verbrennung reiner Kohlenwasserstoffe so nicht gebildet werden. Außerdem ist zu erkennen, dass die Reaktionspfade, entlang derer Ethanol zu Kohlenstoffmonoxid und darauffolgend zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wird, nur wenige Schnittstellen mit der reinen Kohlenwasserstoffchemie aufweisen. Dies veranschaulicht, dass die Verbrennung von Ethanol nur in sehr geringem Umfang zur Bildung der Rußvorläufer C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> [Korobeinichev 2011] und überhaupt nicht zur Entstehung von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und somit nicht zur Bildung des ersten aromatischen Rings beiträgt [Dias 2014]. Die Untersuchungen von Dias et al. in vorgemischten Benzol-Flammen mit Ethanolbeimischung bei konstantem Äquivalenzverhältnis haben gezeigt, dass die geringere Konzentration des Referenz-Kohlenwasserstoffs in den Kohlenwasserstoff/Alkohol-Flammen aufgrund des geringeren C/O-Verhältnisses eine größere Rolle für die Rußreduktion spielt als der beigemischte Alkohol.

Ethen wird in der Rußforschung häufig als Referenzbrennstoff eingesetzt, da sich Ethen-Flammen als vereinfachtes Modell eignen, um auf die Rußbildungschemie herkömmlicher Brennstoffe Rückschlüsse zu ziehen. In Abbildung 1.2 sind die Hauptreaktionswege zur Bildung von Propargyl ( $C_3H_3$ ), dem Hauptvorläufer von Benzol und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), in einer Ethen-Flamme dargestellt. Wird ein Teil des Ethens im unverbrannten Gemisch durch Ethanol ersetzt, verringert sich die Menge an gebildetem Propargyl. Der Grund dafür ist, dass die Spezies, welche sich aus Ethanol bilden, nicht zur Propargyl-Produktion beitragen und somit auch nicht zur Rußbildung. Spezies, die von Ethanol ausgehend entstehen, sind beispielsweise Formaldehyd und Acetaldehyd [Gerasimov 2012].

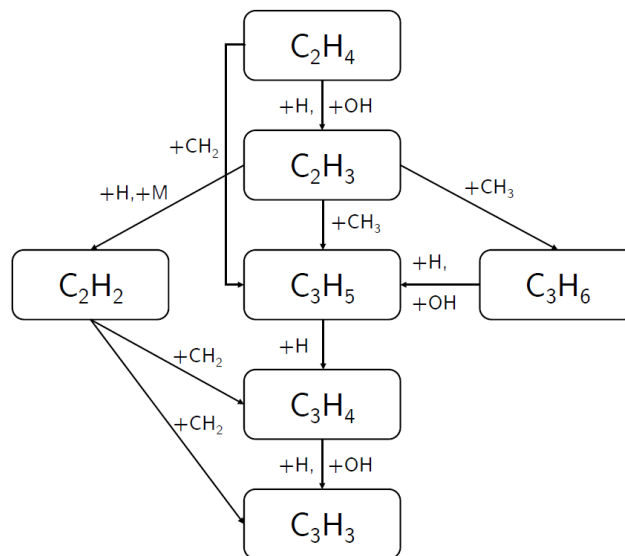
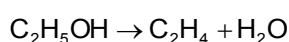


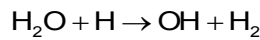
Abbildung 1.2: Hauptreaktionswege zur Propargyl-Bildung in der reinen Ethen-Flamme nach [Gerasimov 2012]

Die Konsequenz aus der geringen Interaktion der Verbrennungsprozesse von sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen und Ethanol ist, dass der in Ethanol gebundene Kohlenstoff zu deutlich geringerem Anteil für die Bildung von Ruß und seinen Vorläufern zur Verfügung steht und stattdessen bevorzugt  $CO$  und  $CO_2$  gebildet werden [Korobeinichev 2011, Gerasimov 2012]. Wu et al. [Wu 2006] stellten anhand einer Reaktionspfadanalyse fest, dass circa die Hälfte des Kohlenstoffs aus dem Ethanol nicht an der Bildung von Aromaten und somit an der Rußbildung beteiligt ist.

Außerdem entsteht durch die Pyrolyse von Ethanol Wasser, welches mit freien H-Radikalen zu  $OH$  und  $H_2$  reagiert (siehe Gleichung 1.1 und Gleichung 1.2) [Salamanca 2012\_1, Wu 2006]. Das Wasserstoffradikal ist für die Aktivierung von aromatischen Molekülen von Bedeutung. Sinkt die Konzentration der H-Radikale in der Flamme ab, werden somit das Ringwachstum (z. B. Benzol-Ring) und die Aromatenbildung abgeschwächt und der Rußbildungsprozess verlangsamt [Wu 2006]. Das aufgrund Gleichung 1.2 vermehrt gebildete  $OH$  sorgt für die verstärkte Oxidation von Rußvorläufern und Rußpartikeln.

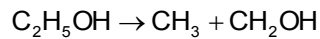


Gleichung 1.1



Gleichung 1.2

Bei den Untersuchungen von Korobeinichev et al. [Korobeinichev 2011] an vorgemischten Ethen/Ethanol-Flammen wurde festgestellt, dass über die Hälfte des Ethanols für die Bildung von Ethen (siehe Gleichung 1.1) verbraucht wird. Ein Teil des Ethanols wird außerdem für die Bildung von Methyl-Radikalen entsprechend der folgenden Reaktion genutzt:



Gleichung 1.3

Das Methyl-Radikal trägt zur Bildung des Allyl-Radikals bei, welches wiederum ein Vorläufer des Propargyl-Radikals und somit von Benzol ist. Somit werden aufgrund der Beimischung des Ethanols zu einem Kohlenwasserstoff einerseits Spezies gebildet, welche nicht an der Bildung von Rußvorläufern teilnehmen. Andererseits entsteht zusätzliches Ethen und es gibt einen weiteren Bildungsweg zum Methyl-Radikal, d. h. die Konzentration von PAK-Vorläufern wird erhöht. Korobeinichev et al. fanden jedoch heraus, dass die Benzol-Konzentration in der Flamme mit Ethanolbeimischung viel geringer ausfällt als in der reinen Ethen-Flamme, was darauf schließen lässt, dass die durch das Ethanol hervorgerufenen Oxidationsreaktionen überwiegen und somit die Bildung von Rußvorläufern verringert wird.

Wu et al. [Wu 2006] ist die erste Forschungsgruppe, die den Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung in einer vorgemischten Ethen-Flamme unter atmosphärischem Druck untersucht hat. Mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) und Laserinduzierter Inkandescenz (LII) wurde festgestellt, dass sich der Anteil an aromatischen Verbindungen und Ruß mit Zugabe von Ethanol verringert und dass dieser Effekt bei geringerem Äquivalenzverhältnis, jedoch gleichbleibendem Ethanolanteil im Brennstoffgemisch, größer ausfällt. Diese Trends konnten durch Salamanca et al. [Salamanca 2012\_1], welche ebenfalls den Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung einer vorgemischten Ethen-Flamme untersuchten, bestätigt werden. Die Flammen mit einem konstanten Äquivalenzverhältnis von 2,01 wurden in einem Kapillarenbrenner stabilisiert, der Ethanolanteil wurde im Bereich von 0% bis 30% variiert und Rußpartikelgrößenverteilungen wurden mittels Differential Mobility Analyzer in verschiedenen Flammenhöhen gemessen.

In der Abbildung 1.3 links sind die Partikelgrößenverteilungen für alle Ethanolbeimischungen für eine Flammenhöhe von 10 mm zu sehen. Es wird deutlich, dass die bimodale Verteilung in der reinen Ethen-Flamme bereits bei einer Ethanolbeimischung von 10% unimodal wird. Es fällt auf, dass die Flammen mit Ethanolbeimischung immer noch einen hohen Anteil von sehr kleinen Partikeln (Durchmesser < 4 nm) beinhalten.

Aus den Partikelgrößenverteilungen wurden durch Salamanca et al. [Salamanca 2012\_1] die Rußvolumenanteile ermittelt. Anhand dieser konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem Ethanolanteil der Rußvolumenanteil abnimmt und diese Senkung, wie in der Arbeit von Wu et al. [Wu 2006], bei geringeren Äquivalenzverhältnissen an Bedeutung gewinnt, wie in Abbildung 1.3 rechts sichtbar ist. In schwach rußenden Flammen bestimmt der Partikelbildungsprozess die Rußmenge, in stärker rußenden Flammen hingegen dominieren Oberflächenreaktionen. Diese werden durch die Ethanolbeimischung



nicht so stark beeinflusst, weswegen der Effekt der Rußminderung in stark rußenden Flammen mit hohem Äquivalenzverhältnis nicht so stark ausgeprägt ist. [Salamanca 2012\_2]

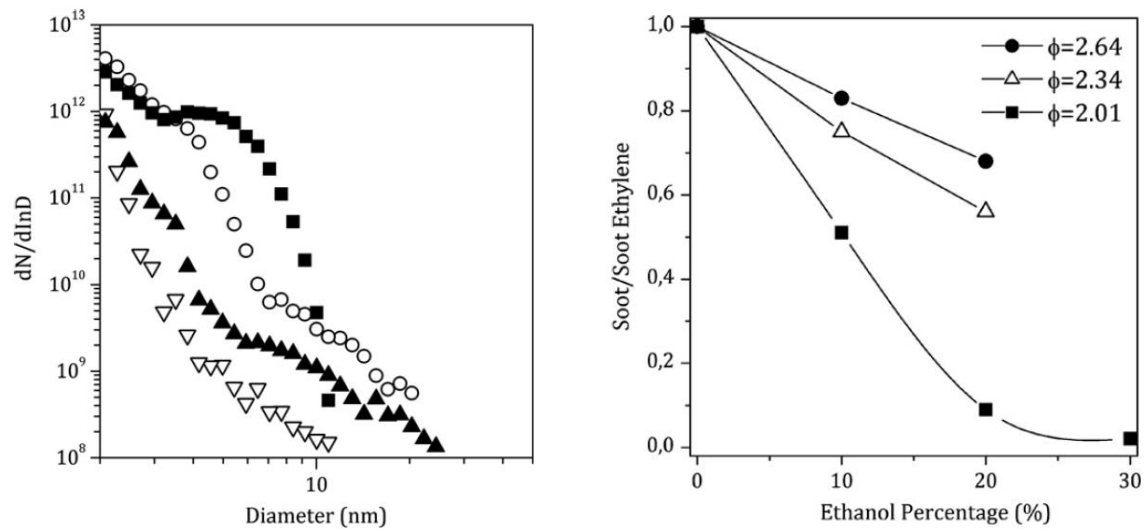


Abbildung 1.3: Links: Partikelgrößenverteilungen für Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 2,01$ ) für  $HAB = 10$  mm (0% (■), 10% (○), 20% (▲) und 30% (▽) Ethanol), rechts: Rußvolumenbruch für Ethen/Ethanol-Flammen normiert auf den Rußvolumenbruch der Ethen-Flamme in Abhängigkeit vom Ethanolanteil für drei Äquivalenzverhältnisse [Salamanca 2012\_1]

Die Ergebnisse von Salamanca et al. [Salamanca 2012\_1] zeigen, dass die Bildung von Rußvorläufern und als Konsequenz daraus die Rußbildung in Flammen mit Ethanolbeimischung verlangsamt wird. Einerseits führen die bereits beschriebenen chemischen Prozesse dazu, dass weniger Rußvorläufer wie  $C_2H_2$  und  $C_6H_6$  gebildet werden, wenn Ethanol beigemischt wird und andererseits verändert das aus der Ethanolpyrolyse entstehende Wasser (siehe Gleichung 1.1) die Mechanismen der Radikalbildung (siehe Gleichung 1.2). Außerdem führen Salamanca et al. [Salamanca 2012\_1] an, dass eine verminderte Koagulation der Rußpartikel aufgrund der Präsenz des Heteroatoms (gebundener Sauerstoff im Ethanol) eintreten kann, welche wiederum die Rußpartikelgrößenverteilungen beeinflusst. Der verminderte bzw. verlangsamte Koagulationsprozess ist der Grund dafür, dass, wie bereits beschrieben, in den Flammen mit Ethanolbeimischung trotzdem noch viele sehr kleine Partikel enthalten sind. Die Bildung von PAKs und der ersten Rußkeime wird aufgrund der Reaktionen, welche vom Ethanol ausgehen, reduziert und die daran anknüpfenden Prozesse Koagulation und Oberflächenwachstum der Primärpartikel sind weniger effektiv. [Salamanca 2012\_1]

McEnally et al. [McEnally 2011] haben das Rußverhalten von 186 oxygenierten und 89 Kohlenwasserstoffen untersucht, wobei sie zu einer nicht-vorgemischten Methan/Luft-Flamme jeweils 1000 ppm der zu untersuchenden Additive beigemischt haben und die Massekonzentration des Rußes mittels LII gemessen haben. Ein Ergebnis der Untersuchungen war, dass mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome im Brennstoffmolekül und somit, für unverzweigte Moleküle, auch mit zunehmender Kettenlänge, die Rußbildung in

den Flammen verstärkt wird. Es wurde festgestellt, dass die Länge der Kohlenstoffkette eines Brennstoffs eine größere Rolle hinsichtlich der Rußbildung als der direkte chemische Effekt aufgrund des gebundenen Sauerstoffs spielt. Weiterhin verstärkt eine Verzweigung der Kohlenstoffkette des Brennstoffes die Rußbildung. Additive, welche vorrangig Ethen und Methyl-Radikale bilden, tragen nur teilweise zur Rußbildung bei, weil diese ineffiziente Rußvorläufer sind, da sie langsame Anlagerungsreaktionen benötigen, um  $C_3$ - und  $C_4$ - Spezies zu bilden, welche wiederum für die Bildung von Benzol notwendig sind. [McEnally 2011]

Der Einfluss der Beimischung von Ethanol auf die Rußbildung in vorgemischten Benzin- bzw. Benzinreferenzbrennstoff-Flammen wurde bisher noch gar nicht untersucht. Lemaire et al. [Lemaire 2010] und Maricq [Maricq 2012] studierten nicht-vorgemischte Ethanol-Benzin-Flammen. Maricqs Untersuchungen zur Rußbildung in einem Diffusionsbrenner mittels Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ergaben, dass die Gesamtpartikelanzahl und die maximale Größe der Rußpartikel mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff abnehmen, wobei die Veränderungen in den Partikelgrößenverteilungen für geringe Mengen von Ethanol bis 50% (E50) nur marginal sind.

Lemaire et al. [Lemaire 2010] verwendeten für ihre Experimente mit turbulenten Ethanol-Benzin-Diffusionsflammen einen McKenna-Hybrid-Spray-Brenner, für die Detektierung von Rußvorläufern das LIF-Verfahren und von Rußpartikeln das LII-Verfahren. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ethanolzugabe die Konzentration an Rußvorläufern und das produzierte Rußvolumen in Benzin-Flammen signifikant mindern.

Untersuchungen zum Einfluss der Butanol-Beimischung auf die Rußbildung in Flammen existieren nur sehr wenige. Wie im Kapitel 2.4 gezeigt wird, besitzt Butanol vier Isomere, von welchen n-Butanol und iso-Butanol die wichtigsten in Bezug auf die Beimischung zu Kraftstoffen für die motorische Verbrennung sind. Oßwald et al. [Oßwald 2011] stellten bei ihren Untersuchungen zur Verbrennung dieser Butanolisomere in einer flachen, vorgemischten Flamme bei unterstöchiometrischen Bedingungen fest, dass in der iso-Butanol-Flamme im Vergleich zu n-Butanol höhere Konzentrationen von Butanal ( $C_3H_7CHO$ ), Propenol ( $C_3H_5OH$ ), Propenal ( $C_2H_5CHO$ ), Propen ( $C_3H_6$ ), Propadien ( $b-C_3H_4$ ), Propargyl-Radikalen ( $C_3H_3$ ), Benzol ( $C_6H_6$ ) und höheren Kohlenwasserstoffen nachweisbar sind. Dem gegenüber bildet n-Butanol höhere Mengen der Spezies Acetaldehyd ( $CH_3CHO$ ), Ethanol ( $C_2H_5OH$ ), Propan ( $C_3H_8$ ) und Ethen ( $C_2H_4$ ). Die Konzentrationen von Formaldehyd ( $CHCHO$ ), Ethin ( $C_2H_2$ ), Methan ( $CH_4$ ) und Keten ( $H_2CCO$ ) sind für beide Isomere sehr ähnlich. Jin et al. [Jin 2013] untersuchten ebenfalls die Oxidation der Butanol-Isomere und stellten bei ihren Experimenten in laminaren, vorgemischten Methan/Luft-Flammen mit jeweils 3,9 Vol.-% des Additivs fest, dass die Flamme mit n-Butanol die geringsten Konzentrationen an PAKs aufweist.

In der bereits erwähnten Studie von McEnally et al. [McEnally 2011] wurde auch der Einfluss der Beimischung von n-Butanol und iso-Butanol auf die Rußbildung in einer Methan-Luft-Diffusionsflamme untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass n-Butanol eine ge-

ringere Tendenz zur Rußbildung aufweist als iso-Butanol, was damit begründet wird, dass iso-Butanol verzweigter ist.

Camacho et al. [Camacho 213] verglichen die Rußbildung von iso-Butanol und n-Butanol in laminaren, unterstöchiometrischen ( $\phi = 2,25$ ), vorgemischten Flammen, wobei ebenfalls festgestellt wurde, dass die Struktur des Isomers einen großen Einfluss auf die Rußpartikelgrößenverteilung hat. Iso-Butanol bildet früher Rußkeime in größerer Anzahl in der Flamme und für höhere Verweilzeiten zeigt der zweite Modalwert der Rußpartikelgrößenverteilung von iso-Butanol eine Verschiebung zu größeren Partikeldurchmessern gegenüber n-Butanol. Die Partikelwachstumsrate ist somit bei beiden Stoffen unterschiedlich groß und der Rußvolumenbruch von iso-Butanol liegt demzufolge über dem von n-Butanol, wobei die Verbrennungstemperaturen annähernd gleich sind.

#### 1.4 Motivation und Struktur der Arbeit

In den vorangegangenen Abschnitten wurde dargelegt, dass Ethanol und Butanol bereits als biogene Kraftstoffkomponenten in der motorischen Verbrennung eingesetzt werden, um den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß zu reduzieren. Es existieren bereits einige experimentelle und numerische Untersuchungen für den Einfluss der Alkohole auf die Rußbildung bei der Verbrennung im Motor und auch in Modellflammen, jedoch sind die Erkenntnisse teilweise widersprüchlich bzw. wird nicht der vollständige, relevante Bereich von Betriebsparametern abgedeckt. In diesem Kontext entstand das Forschungsvorhaben *„BiOtto – Bildung von Rußpartikeln und katalytische Filterregeneration bei der motorischen Nutzung von Ottokraftstoffen aus Biomasse“*, welches als Nachwuchsforschergruppe im Rahmen des Förderprogramms *„Nachwachsende Rohstoffe“* vom *Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL)* finanziell gefördert wurde. Die beteiligten Partner des Projektes waren der *Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Erlangen Nürnberg*, die drei Lehrstühle *Gas- und Wärmetechnische Anlagen*, *Numerische Thermofluid-dynamik* und *Reaktionstechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg* und der *Lehrstuhl für Verbrennungstechnik des Engler-Bunte-Instituts am Karlsruher Institut für Technologie*. Hauptziel des Projektes war die Förderung des grundsätzlichen Verständnisses der motorischen Verbrennung mit dem Fokus der Rußbildung sowie der katalytischen Oxidation des gefilterten Rußes bei der Verwendung von biogenen Kraftstoffen, im Speziellen Ethanol und Butanol, für die ganze Bandbreite von niedrigen (z. B. E10) bis zu hohen (z. B. E85) Anteilen. Dabei wurde die gesamte motorische Wirkkette, beginnend mit Einspritzung, Gemischbildung über Flammenausbreitung bis hin zur Rußbildung und -oxidation bei der Benzindirekteinspritzung sowie der Realisierung der Abgasnachbehandlung umfassend experimentell und numerisch untersucht.

Die Untersuchungen, welche zur vorliegenden Arbeit geführt haben, wurden am *Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen der Technischen Universität Bergakademie Freiberg* durchgeführt. Zielsetzung war hierbei, die grundsätzlichen Einflüsse von biogenen Beimischungen in Ottokraftstoffen auf die Rußpartikelbildung mit Hilfe von Modellflammen zu erfassen. Neben den für das Verständnis notwendigen Grundlagen werden die Ergebnisse der umfangreichen Untersuchungen zum Einfluss der biogenen Kraft-

stoffe Ethanol und Butanol auf die Flammenstruktur und Rußbildung in kohlenwasserstoffhaltigen Modellflammen im Folgenden detailliert dargestellt und bewertet. Als Referenzbrennstoffe dienen dabei der gasförmige Brennstoff Ethen und der flüssige Brennstoff Isooktan. Ethen gilt als der Referenzbrennstoff Nummer eins in der Rußforschung, weswegen es eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu experimentellen und numerischen Arbeiten gibt. Isooktan hat ähnliche Eigenschaften wie das Vielstoffgemisch Benzin und wird in der Grundlagenforschung häufig als Referenzkraftstoff eingesetzt. Die Rußbildung in vorgemischten Isooktan-Flammen wurde noch nicht untersucht. Darüber hinaus haben die bereits dargelegten Erkenntnisse einer ausführlichen Literaturrecherche deutlich gemacht, dass momentan keine umfassenden experimentellen Ergebnisse vorliegen, welche sich mit der Rußbildung in vorgemischten Isooktan/Ethanol- oder Isooktan/Butanol-Flammen befassen.

Im Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen zur Struktur eindimensionaler Vormischflammen und zur Rußbildung in kohlenwasserstoffhaltigen Flammen beschrieben. Des Weiteren wird der Einfluss der Abgasbestandteile Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid auf die Rußbildung dargelegt. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden die untersuchten gasförmigen Brennstoffe Ethen und Ethin und die flüssigen Brennstoffe Isooktan, Ethanol, Butanol und Toluol vorgestellt. Dabei wird sowohl auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften als auch auf die Herstellung, Nutzung und die Rußbildungsmechanismen der Brennstoffe zusammenfassend eingegangen.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den verwendeten experimentellen Methoden. Dabei wird anfangs der genutzte Flachflammenbrenner sehr detailliert beschrieben und anschließend der Versuchsstand erläutert, in welchen der Brenner gemeinsam mit der restlichen Peripherie und den Messtechniken integriert ist. Die Rußmesstechniken SMPS zur Bestimmung von Rußpartikelgrößenverteilungen in unterschiedlichen Höhen der untersuchten Flammen und TEM zur Untersuchung der Partikelmorphologie werden im darauffolgenden Abschnitt vorgestellt. Dabei wird unter anderem sehr detailliert auf die notwendigen Probenahmesysteme eingegangen. Die Flammenspezieskonzentrationen werden in der vorliegenden Arbeit mit einem Gaschromatograph analysiert, welcher ebenfalls im dritten Kapitel erläutert wird. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der verwendeten Temperatur- und optischen Messtechniken. Für die wichtigsten Messtechniken wurde eine umfangreiche Fehlerrechnung erstellt, welche in den jeweiligen Unterkapiteln, bzw. im Anhang beschrieben ist.

Da neben den experimentellen Untersuchungen für einige ausgewählte Flammen auch numerische Berechnungen zur Gas- und Rußpartikelphase mittels *Chemkin* durchgeführt wurden, werden in Kapitel 4 die Grundlagen der Modellierung, die verwendeten Reaktionsmechanismen und die numerischen Vorbetrachtungen vorgestellt.

In den darauffolgenden drei Kapiteln werden die umfangreichen Ergebnisse der Untersuchungen präsentiert. Ethen gilt als bereits umfassend charakterisierter Referenzbrennstoff in der Rußforschung, weswegen die verwendeten experimentellen und numerischen Methoden mittels Untersuchungen in Ethen-Flammen validiert werden. Die ent-

sprechenden Ergebnisse zu Flammenstruktur, Gasphasenspeziesverteilungen und Rußcharakterisierung werden im ersten Abschnitt für eine ausgewählte Ethen-Flamme gezeigt und anschließend der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Rußbildung anhand eigener Messungen und Simulationen dargelegt. Zusätzlich dazu erfolgt ein Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten und darüber hinaus wird die Rußbildung in Ethen- und Ethin-Flammen miteinander verglichen.

Im nächsten Schritt der Arbeit wird Ethanol zum Referenzbrennstoff Ethen beige-mischt, um den Einfluss auf Flammenstruktur und Rußpartikelbildung zu untersuchen. Die Ergebnisse werden im Kapitel 6 detailliert beschrieben.

Die Präsentation der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Einfluss von Ethanol, Butanol und Toluol auf die Rußbildung in Isooktan-Flammen erfolgt im Kapitel 7 der Arbeit. Da im Rahmen der Experimente Instabilitäten in den eindimensionalen Flachflammen aufgetreten sind, werden die physikalischen Mechanismen, welche zu Flammeninstabilitäten führen, zusammengefasst und die Vorgehensweise zur Vermeidung dieser erarbeitet. Darauf folgend wird gezeigt, wie sich die Ethanolbeimischung auf Flammenstruktur, Gasphasenspeziesprofile und Rußpartikelgrößenverteilungen einer Isooktan-Flamme auswirkt. Der Einfluss der rezirkulierten Abgaskomponenten Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff auf die Rußbildung wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet. Anschließend erfolgt die Darstellung und Auswertung der Ergebnisse der Untersuchungen in den Isooktan/Butanol-Flammen. Am Ende des Kapitels wird beschrieben, wie sich eine Beimischung des Aromaten Toluol auf die Charakteristik der Rußpartikelbildung auswirkt und alle Effekte, welche durch das Beimischen der flüssigen Brennstoffe Ethanol, Butanol und Toluol zum Referenzbrennstoff Isooktan auftreten, werden anhand des Rußvolumenbruches noch einmal zusammenfassend dargestellt.

Den Abschluss der Arbeit bildet Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung sowie einem Ausblick.

## 2 Grundlagen zur Rußbildung in eindimensionalen, vorgemischten Flammen

In diesem Grundlagenkapitel wird zuerst die Struktur der eindimensionalen Vormischflamme mit ihren Besonderheiten und den ablaufenden Reaktionen für kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe vorgestellt. Daran anschließend werden die wichtigsten Mechanismen der Bildung von Rußpartikeln in Flammen, ausgehend von den gasförmigen Rußvorläufern, vorgestellt. Der Einfluss der Beimischung von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid auf die Rußbildung in Flammen wird im nächsten Abschnitt des Kapitels erläutert. Im letzten Teil wird ein Überblick über die Eigenschaften, Herstellung und das Rußverhalten der gasförmigen und flüssigen Brennstoffe, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, gegeben.

### 2.1 Struktur der eindimensionalen Vormischflamme

In einer eindimensionalen Vormischflamme sind die physikalischen Zustandsgrößen ausschließlich von genau einem Parameter, einer Ortskoordinate, abhängig. Die Struktur einer eindimensionalen Vormischflamme wird anhand ihres Temperaturprofils und ihrer Spezieskonzentrationsprofile beschrieben. Die Größen werden abhängig von der Ortskoordinate aufgetragen, wobei der Koordinatenursprung der Brenneroberfläche entspricht (engl. *height above the burner*, HAB, Höhe über der Brennerplatte). Abbildung 2.1 zeigt die typische Struktur einer eindimensionalen Vormischflamme am Beispiel einer unterstöchiometrischen Ethen/Luft-Flamme.

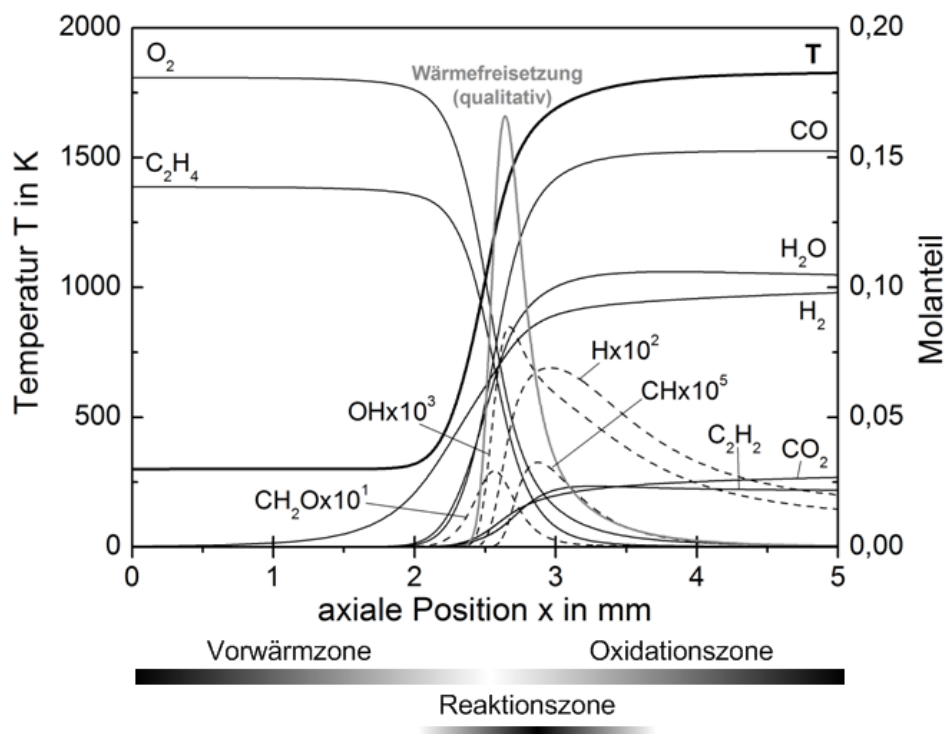
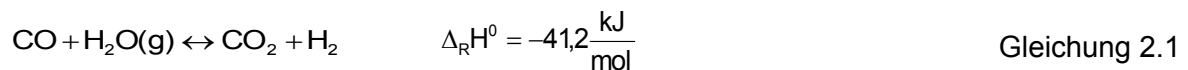


Abbildung 2.1: Ausgewählte Speziesprofile in einer eindimensionalen, laminaren Ethen/Luft-Vormischflamme mit einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,3$  und einer Vorwärmtemperatur der Edukte von 300 K (berechnet mit ABF-Reaktionsmechanismus [Appel 2000])

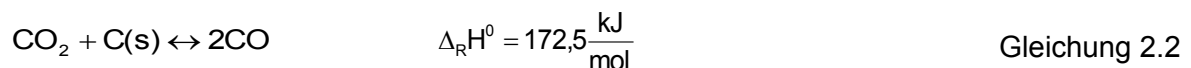
In der Abbildung erkennbar sind drei Zonen einer eindimensionalen Vormischflamme: Vorwärmzone, Reaktionszone und Oxidationszone, wobei die Übergänge zwischen den Zonen fließend sind. In der Vorwärmzone liegen die Edukte noch unverbrannt vor und die Temperatur befindet sich unterhalb der Zündtemperatur, sodass keine chemischen Reaktionen stattfinden, sondern nur die Erwärmung der Edukte vorrangig durch Wärmeleitung und Stoffdiffusion aus der anschließenden Reaktionszone erfolgt. In der Reaktionszone wird die Zündtemperatur erreicht und es kommt zu chemischen Reaktionen. Die bilanziell exothermen Prozesse führen zu einem starken Temperaturanstieg und die Konzentrationsprofile der gasförmigen Spezies weisen große Gradienten auf. Nach der Reaktionszone ist der Großteil der chemischen Reaktionen abgeschlossen und die Temperatur- und Konzentrationsprofile weisen nur noch kleine Gradienten auf. [Joos 2006, Peters 2015, Warnatz 1993]

Bei brennstoffreichen Bedingungen, wie sie bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit vorherrschen, liegen am Ende der Oxidationszone neben den Hauptprodukten der vollständigen Verbrennung, Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, außerdem brennbare Spezies wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe bis hin zu Brennstoffrückständen sowie Rußpartikeln vor. Bei größeren Äquivalenzverhältnissen und strukturell komplexeren Brennstoffen ist das Vorkommen unverbrannter Kohlenwasserstoffe sowie von Rußpartikeln in der Flamme ausgeprägter. Gleichzeitig verschiebt sich die chemische Gleichgewichtslage entsprechend der folgenden Reaktionen:

*Wassergas-Shift-Reaktion:*



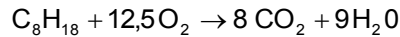
*Boudouard-Reaktion:*



Die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte ist somit bei Äquivalenzverhältnissen  $\phi > 1$  nach dem *Prinzip von Le Chatelier* zu jedem Zeitpunkt druck- und insbesondere temperaturabhängig. Da die Temperatur in realen Flammen nach der Reaktionszone aufgrund von Wärmeverlusten sinkt, hat diese Abhängigkeit zur Folge, dass sich die Konzentrationen der Verbrennungsprodukte in brennstoffreichen Flammen über die Oxidationszone hinaus ändern. Besonders starke Temperaturabsenkungen nach der Reaktionszone sind in rußenden Flammen zu beobachten, da durch die Festkörperstrahlung der, vor allem in den großen Flammenhöhen vermehrt gebildeten Rußpartikel zusätzlich Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen für die Bildung der Hauptspezies und der gasförmigen Rußvorläufer in brennstoffreichen Kohlenwasserstoff-Flammen zusammengefasst. Bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen lediglich Kohlenstoffdioxid und Wasser (am Beispiel von Isooktan siehe Gleichung 2.3). Bei der unterstöchiometrischen Verbrennung können nicht alle Spezies vollständig oxi-

diert werden, sodass außerdem Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff im Abgas verbleiben.



Gleichung 2.3

Der tatsächliche Verbrennungsprozess besteht aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen und kann nur mit einem sehr komplexen Reaktionsschema beschrieben werden. In Abbildung 2.2 ist ein stark vereinfachtes Kohlenwasserstoff-Oxidationsschema dargestellt. Zunächst wird temperaturunabhängig ein Wasserstoffatom abgespalten, anschließend entstehen bei niedrigeren Temperaturen Hydroperoxide, welche durch nochmalige Wasserstoffabspaltung und Oxidation zu kleineren Kohlenwasserstoffen zerfallen. Durch Wasserstoffabstraktion entstehen bei höheren Temperaturen jeweils ein Alken und ein kleineres Alkylradikal. Darauf folgend bilden sich Alkene, Dialkene, Ketyle, Ketone und Aldehyde. Bis zur Aldehydbildung werden circa 10% bis 15% der gesamten Reaktionswärme freigesetzt. Der Anteil der gesamten, freigesetzten Reaktionswärme beträgt bei der anschließenden Bildung von CO und H<sub>2</sub>O circa 30% bis 40% und bei der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> die restlichen 45% bis 60%. [Joos 2006, Merker 2014, Peters 2015]

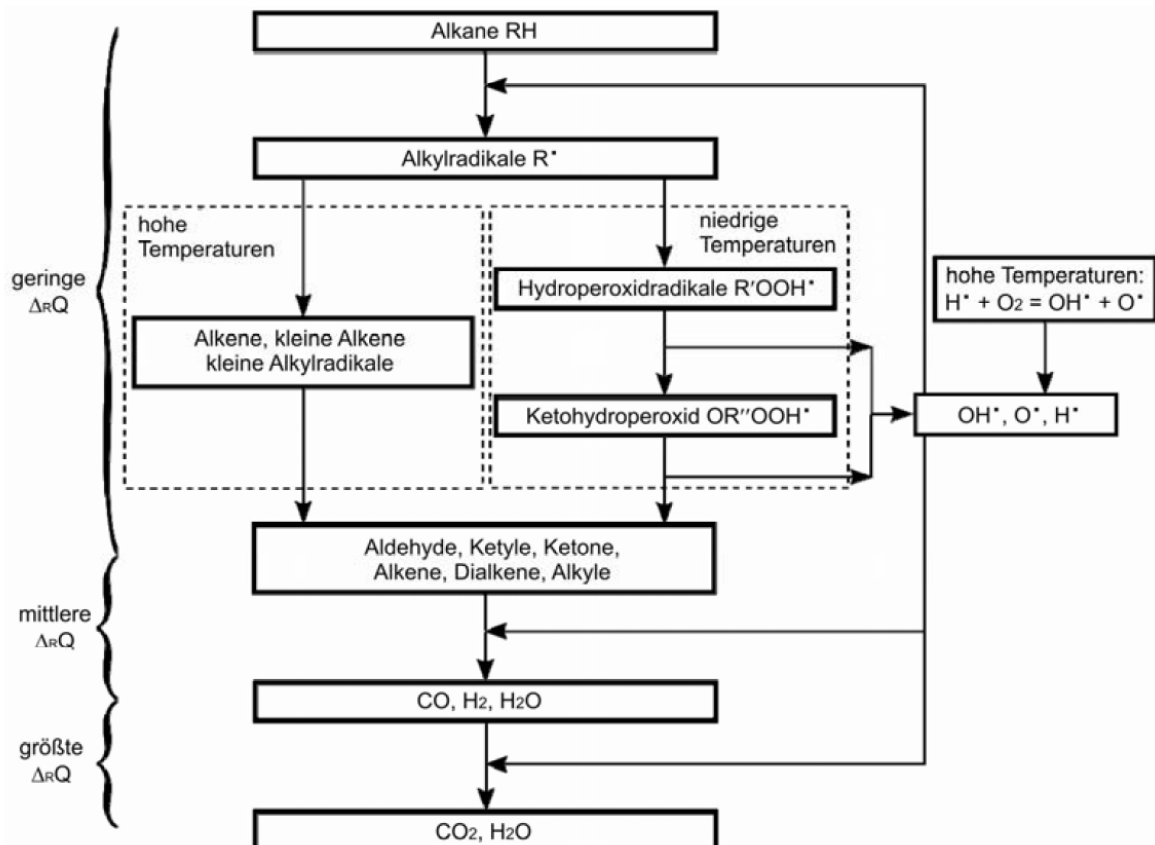


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Oxidationsschema von Kohlenwasserstoffen [Merker 2014]

Methan ist der einfachste kohlenwasserstoffhaltige Brennstoff und entsteht bei der Pyrolyse von höheren Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Isooktan. Allein bei der Oxidation von Methan werden bis zu 150 Elementarreaktionen als wichtig identifiziert. Der Reaktionspfad von CH<sub>4</sub> zu CO lässt sich unter brennstoffarmen und stöchiometrischen Bedingungen allein durch die C<sub>1</sub>-Kettenreaktionen beschreiben. Ein möglicher Pfad ist in



Gleichung 2.4 bis Gleichung 2.9 gezeigt, wobei Gleichung 2.4 und Gleichung 2.5 als Startreaktionen aufgefasst werden können. Liegen bereits ausreichend Radikale im Gemisch vor, nimmt Gleichung 2.4 einen geringen Stellenwert in der Kettenreaktion ein und Gleichung 2.5 dominiert die Dissoziationsreaktion.

Durch die Oxidation des  $\text{CH}_3$ -Radikals bildet sich das stabile Formaldehyd (Gleichung 2.6), aus welchem aufgrund der Abspaltung eines Wasserstoffatoms ein  $\text{CHO}$ -Radikal entsteht (Gleichung 2.7). Im letzten Schritt wird durch Kollision des  $\text{CHO}$  mit einem Stoßpartner  $\text{M}$  das stabile Zwischenprodukt  $\text{CO}$  gebildet, sodass es zum Kettenabbruch kommt (Gleichung 2.8). Zusammenfassend steht Gleichung 2.9 als Bruttogleichung für die Verbrennung von Methan bei Sauerstoffmangel.



Bei der Pyrolyse von höheren Kohlenwasserstoffen entsteht außerdem oftmals Ethen. Dieses kann je nach Radikalverfügbarkeit auf verschiedenen Wegen zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert werden. Von dem Ethen-Molekül wird im ersten Schritt durch  $\text{H}$ -,  $\text{OH}$ - oder  $\text{CH}_3$ -Radikale ein Wasserstoffmolekül abgespalten, siehe Gleichung 2.10 bis Gleichung 2.12. Anschließend wird das  $\text{C}_2\text{H}_3$ , wie in der Gleichung 2.13 ersichtlich, mittels Sauerstoff zu  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{HCO}$  oxidiert. Daraufhin erfolgt die Oxidation des  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{HCO}$  unter Sauerstoffverbrauch zu  $\text{CO}$  (siehe Gleichung 2.14 und Gleichung 2.15). Dies ist jedoch nur einer von sehr vielen möglichen Oxidationswegen des Ethens. [Varatharajan 2002]



Den letzten Schritt bei der vollständigen Oxidation von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen stellt die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid dar. An dieser Stelle spielt aufgrund ihrer hohen Reaktionsrate nur die Gleichung 2.16 eine entscheidende Rolle.



Mit Hilfe des OH-Radikals wird Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt, wobei das OH-Radikal beispielsweise aus der Oxidation des H-Radikals (siehe Gleichung 2.17) entstehen kann. [Joos 2006, Peters 2015, Warnatz 1993]



Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich unterstöchiometrische Flammen untersucht, in denen der Brennstoff aufgrund des Oxidatormangels unvollständig verbrennt und vermehrt der gasförmige Rußvorläufer Ethin gebildet wird. Ausgehend von  $\text{C}_2\text{H}_3$  im Reaktionspfad des Ethens (siehe Gleichung 2.10 bis Gleichung 2.12) kann dieses mittels Stoßpartner M unter Wasserstoffabgabe zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  reagieren (Gleichung 2.18).



Ethin kann je nach Radikalbestand entweder den Rußbildungsweg über die Bildung von Benzol oder den Oxidationsweg einschlagen. Als Erstes soll auf einen möglichen Oxidationsweg eingegangen werden. Ethin kann mit Hilfe von Hydroxylradikalen zu  $\text{HCCOH}$  oder  $\text{CH}_2\text{CO}$  (siehe Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20) oxidiert werden. In Gleichung 2.21 ist die Reduktion des  $\text{CH}_2\text{CO}$  mittels Wasserstoffradikal zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}$  in einem Schritt beschrieben. Die aus Gleichung 2.19 entstandene Methansäure kann mit Hilfe von Gleichung 2.22 und Gleichung 2.23 zu Kohlenstoffmonoxid reagieren. [Varatharajan 2001, Alzueta 2008, Ciajolo 1996]



Ethin ist außerdem ein wichtiger Vorläufer von Benzol, welches den ersten aromatischen Ring auf dem Weg zur Rußbildung darstellt. Die Bildung von Benzol wird im nächsten Abschnitt im Detail beschrieben.

## 2.2 Rußbildung in Flammen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Rußbildung bei der Verbrennung kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe beschrieben. Die Rußbildung ist sehr stark abhängig von den vorherrschenden Bedingungen im Verbrennungsprozess. Die Temperatur beeinflusst beispielsweise Pyrolyse- und Oxidationsreaktionen. Für die vorgemischte Verbrennung bildet sich eine Glockenkurve des Rußvolumenbruchs in Abhängigkeit von der Temperatur aus, wobei das Maximum bei 1650 K liegt und Rußbildung im Bereich von 1000 K bis 2000 K stattfindet. Die Rußgrenze ist abhängig vom Äquivalenzverhältnis und liegt je nachdem, welcher Brennstoff verwendet wird bei  $\phi > 1,3$ - $1,7$ . Mit steigendem Druck nimmt die Rußbildung zu und weitere wichtige Einflüsse sind die Verweilzeit und die Zusammensetzung und Struktur des Brennstoffes, z. B. Anzahl der C-Atome, Kettenstruktur (z. B. Anzahl der Doppelbindungen und Position und Länge der Seitenketten), C/H- und C/O-Verhältnis. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Ruß wird beispielsweise gesteigert,

wenn das  $C/H$ -Verhältnis im Brennstoff hoch ist, da die Pyrolyseraten ansteigen. [Glassmann 2008, Warnatz 2006, Joos 2006, Merker 2014, Takahashi 1984]

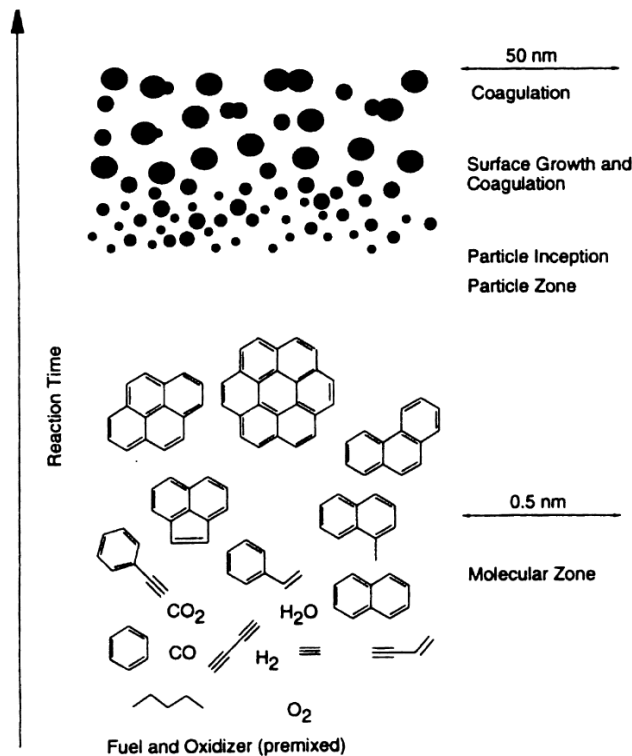


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Hauptphasen des Rußbildungsprozesses [Bockhorn 1994]

Ein vereinfachtes Schema des Rußbildungsprozesses ist in Abbildung 2.3 gezeigt. In der ersten Phase, der Aromatenbildung, entstehen erste aromatische Verbindungen, wie z. B. Benzol unter sauerstoffarmen Bedingungen, welche anschließend durch Polymerisation zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) anwachsen. Es folgt das planare Wachstum der Aromaten, sodass aus den 2D-Strukturen aufgrund von Koagulationsprozessen räumliche Strukturen und somit Rußkeime, welche auch Nuklide genannt werden, entstehen. Die Rußkeime wachsen aufgrund von Reaktionen mit Molekülen aus der Gasphase, Koagulation, Oberflächenwachstum und Agglomeration weiter. Außerdem kann es durch die Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen oder Sauerstoff zur Oxidation der Partikel kommen.

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Modelle zur Bildung des ersten aromatischen Rings entwickelt. Dabei spielen die Spezies  $C_4H_3$ ,  $C_4H_5$  und  $C_3H_3$  die größte Rolle [Richter 2000]. Nach Frenklach und Wang [Frenklach 1994, Kazakov 1995] führt die Addition von Ethin und  $C_4$ -Spezies über die folgenden Reaktionsgleichungen zur Bildung von Benzol ( $C_6H_6$ ) bzw. des Phenylradikals ( $C_6H_5$ ):



Benzol und Phenylradikal können durch Abspaltung eines H-Atoms bzw. Addition dessen ineinander umgewandelt werden. Ein weiterer Ansatz wird von Miller et al. [Miller 1992] vertreten. Sie sind der Meinung, dass die Konzentration von C<sub>4</sub>-Spezies in den Flammen zu gering ist und führen die Bildung des Benzols auf die Rekombination von zwei Propargylradikalen zurück:



Zusätzlich wurde in der Arbeit von D'Anna und Kent [D'Anna 2008] die Isomeration von Fulvenen, wie in Gleichung 2.28 zu sehen, als ebenso wichtiger Prozess der Benzolbildung erachtet.



Skjøth-Rasmussen et al. [Skjøth-Rasmussen 2002] untersuchten die Reaktionswege von Methan zu Benzol in Abhängigkeit des Temperaturniveaus und erkannten, dass durch eine hohe Flammentemperatur die Benzolkonzentration in der Flamme sinkt. Auch D'Anna et al. [D'Anna 1998] stellten die starke Temperaturabhängigkeit der Benzolbildung bei Untersuchungen an einer vorgemischten Ethen-Flamme fest. Hauptverantwortlich für den Rückgang der Benzolkonzentration in der heißeren Flamme ist die Zersetzung des Phenylradikals, welche mit steigender Temperatur begünstigt wird. Verschiedene Bildungswege von Benzol in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff wurden von Zhang et al. [Zhang 2009] untersucht. Die Simulation von 22 vorgemischten Flammen für weite Bereiche von Äquivalenzverhältnissen, Drücken und für C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Brennstoffe zeigte, dass die Eigenschaften der Brennstoffstruktur einen starken Einfluss auf die Benzolbildung haben.

Aufbauend auf dem ersten aromatischen Ring wachsen die Aromaten weiter an und es kommt zur Bildung von PAKs. Auch für diesen Prozess existieren in der Fachliteratur verschiedene Ansätze. Einer der wichtigsten ist der *HACA-Mechanismus* (engl. *Hydrogen-Abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition*) [Schütz 2002], bei welchem die aromatischen Verbindungen durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aktiviert werden und anschließend Ethin aus der Gasphase an das Kohlenwasserstoffradikal angelagert wird. Zusätzlich zu diesen Reaktionen finden Reaktionen mit den stabilen Radikalen Propargyl, Benzyl und Cyclopentadienyl statt [Wang 2011]. Die Gruppe um Shukla [Shukla 2010, Shukla 2011] untersuchte andere Wachstumswege der PAK, welche sie als MAC (engl. *methyl addition / cyclization*) und PAC (engl. *phenyl addition / cyclization*) bezeichnen. Dabei werden ein Methyl- bzw. ein Phenyl-Radikal an einer Stelle eines Aromaten angelagert und anschließend findet eine Dehydrocyclisierung (engl. *dehydrocyclization*) statt, wobei zwei neue Angriffsstellen für die Fortsetzung der Kettenbildung entstehen. Weitere Ansätze zum Wachstum der PAKs sind beispielsweise in [Castaldi 1996, D'Anna 1998] zu finden. Welcher Mechanismus hauptverantwortlich ist, hängt im hohen Maß von der vorliegenden Temperatur, dem Radikalpool und dem vorherrschenden Druck im Verbrennungsprozess ab.

Einhergehend mit dem Wachstum der PAK ist die Zunahme der Molekülmasse. Der Übergang der Moleküle aus der Gasphase in die feste Phase und somit die Bildung der

ersten Rußkeime ist der bis heute am wenigsten verstandene Teil des Rußbildungsprozesses. Sowohl experimentelle als auch numerische Methoden und Werkzeuge werden stetig neu und weiter entwickelt, um weitere Erkenntnisse zu erlangen. Eine Auswahl der am weitesten verbreitetsten Ansätze wird im Folgenden erläutert. Rußkeime können auf drei unterschiedlichen Wegen entstehen, von welchen zwei in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt sind [Wang 2011]. Der Entstehungsweg A zeigt die Bildung stapelförmiger, geschichteter Primärpartikel mit einer Größe von wenigen nm durch physikalische Koaleszenz. Zwei PAKs kollidieren und es kommt zum Übergang von zwei planaren (2D) Strukturen zu einem sphärischen (3D) Rußkeim. Insbesondere die Kollision zweier Pyrenmoleküle ( $C_{16}H_{10}$ ) wird in der Fachliteratur häufig als Startpunkt der Partikelbildung angesehen [Haynes 1981, Appel 2000, Schütz 2002]. Die Moleküle werden dabei durch *Van-der-Waals-Kräfte* aneinander gebunden [Richter 2000]. Die zweite Möglichkeit (Entstehungsweg B in Abbildung 2.4) ist, dass sich dreidimensionale, quer zueinander angelegte PAK-Moleküle durch chemische Koaleszenz bilden. Ein weiterer Bildungsweg der Rußkeime ist die Bildung durch Wölbung aus fullerenartigen Strukturen. Allerdings schließt der *HACA-Mechanismus* diesen Pfad aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit aus.

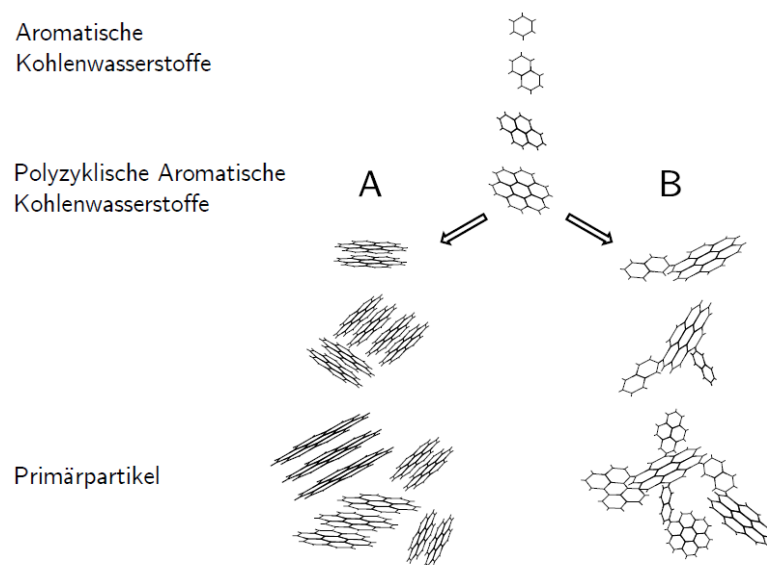


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Rußkeimbildung

Raj et al. [Raj 2010] untersuchten numerisch die Koagulation von PAKs, um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Kollisionseffizienz zu verstehen. Sie stellten fest, dass die Kollisionseffizienz stark von der Masse und dem Kollisionsdurchmesser des kleineren der beiden kollidierenden PAK-Cluster abhängt.

Die Rußkeime wachsen anschließend durch die physikalischen Prozesse Koagulation und Agglomeration und durch chemisches Oberflächenwachstum an. Koagulation bedeutet das Wachstum der Rußpartikel durch Kollision zweier Partikel, wodurch der Partikeldurchmesser zunimmt und die Gesamtanzahl sinkt. Es kommt somit zur zeitlichen Änderung der Partikelanzahl, was gleichbedeutend mit der Geschwindigkeit für die Koa-

gulation ist. Dieser Zusammenhang kann über den *Ansatz von Smoluchowski* beschrieben werden [Smoluchowski 1917]. Das chemische Oberflächenwachstum der Rußpartikel basiert auch auf dem bereits beschriebenen *HACA-Mechanismus*. Wasserstoff wird abgespalten und Ethinmoleküle lagern sich an. Dadurch kommt es zur Zunahme der Rußmasse und des Rußvolumenbruchs [Harris 1983]. Beim Prozess der Kondensation lagern sich Gasphasenspezies, wie z. B. Benzol, Naphtalin und Pyren an das Rußpartikel an, wodurch es ebenfalls zum Wachstum der Partikel kommt. Haynes und Wagner [Haynes 1981] gehen davon aus, dass die runde Form des Rußpartikels auf die simultan stattfindenden Prozesse des Oberflächenwachstums sowie der Koagulation zurückzuführen ist. Folglich hängt die Form des Partikels von der Geschwindigkeit des Oberflächenwachstums sowie der Größe des koagulierenden Partikels ab. Kommt es zur Abnahme des Oberflächenwachstums, überwiegt die Koagulation und wenn die Partikel zu groß sind, entstehen kettenförmige Strukturen, sogenannte Agglomerate [Sirignano 2010]. Agglomeration bedeutet das Anhaften von Partikeln an der Oberfläche anderer Partikel, wodurch kettenartige, verzweigte Strukturen entstehen. Die Geschwindigkeit und die Ausprägung des Rußpartikelwachstums beeinflussen nicht nur die Masse, sondern auch die Struktur und Zusammensetzung des Rußes.

Im Verbrennungsprozess altern die Rußpartikel in Abhängigkeit von der Verweilzeit und den vorherrschenden Bedingungen, wie der Temperatur. Die Partikel verlieren ihre funktionellen Gruppen und durch Prozesse, wie Zyklisierung, Dehydrierung, Ringschluss etc. ändert sich die stoffliche Struktur. Die anfangs amorphen Rußpartikel werden immer mehr graphitisch. Somit steigt der Anteil des Graphits im Rußpartikel mit zunehmender Dehydrierung an. Diese Umwandlung führt zu einer steigenden Dichte der Partikel [Siegmann 2002].

Wenn die Konzentration von Oxidationsmitteln, wie  $O_2$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$ , und die Temperaturen im Verbrennungsprozess hoch genug sind, kann die Oxidation der Rußpartikel stattfinden, wodurch die Rußmasse abnimmt. Sowohl bereits gebildete Rußpartikel als auch Rußvorläuferspezies in der Gasphase und kondensierte Kohlenwasserstoffe können oxidiert werden. Ruß besteht zum Großteil aus aromatischen Verbindungen und ist somit chemisch sehr stabil, weswegen in Flammen stromabwärts zuerst die kleinen Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase oxidiert werden und erst danach die Rußpartikel. Die Rußoxidation ist ein heterogener Prozess, bei dem es zu Oberflächenreaktionen kommt, sodass z. B. der feste Kohlenstoff des Rußpartikels mit dem Oxidator reagiert und Kohlenstoffmonoxid und -dioxid gebildet werden. Somit werden die globalen Rußpartikelemissionen eines Verbrennungssystems stark von dem Gleichgewicht aus Partikelbildung und -oxidation beeinflusst.

Weitere Details zur Partikelneubildung, Koagulation, Kondensation, Oberflächenwachstum und Oxidation sind im Kapitel 4 zu finden, in welchem die Grundlagen des für die numerischen Berechnungen verwendeten Rußmodells erläutert werden.

### 2.3 Einfluss von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid auf die Rußbildung in Kohlenwasserstoff-Flammen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen des Einflusses der Beimischung der Hauptabgasbestandteile Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid auf die Rußbildung in Flammen zusammenfassend dargestellt.

#### Auswirkungen der H<sub>2</sub>O-Zumischung auf den Verbrennungsprozess

Durch die Zugabe von Wasserdampf zu den Edukten der Flamme eines Flachflammenbrenners steigt die spezifische Wärmekapazität des Frischgasgemisches und es kann zur erhöhten Wärmestrahlung aufgrund des höheren Wasserdampfanteils in der Flamme kommen, wobei beide Effekte zur Verminderung der Flammentemperaturen führen. Renard et al. [Renard 2009] untersuchten den Einfluss von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid auf die Struktur von vorgemischten, brennstoffreichen Ethen-Flammen und stellten fest, dass sich die Flammentemperaturen bei der Zugabe von H<sub>2</sub>O kaum ändern, da die Wärmekapazität zwar zunimmt, aber die Flammenfront sich um circa 1 mm - 2 mm stromabwärts verschiebt, wobei sich die Wärmeübertragung zur Brennerplatte verändert. Beide Effekte gleichen sich jedoch annähernd aus.

Das Wasser reagiert mithilfe von Sauerstoff- oder Wasserstoffradikalen entweder zu zwei Hydroxylradikalen oder zu einem Hydroxylradikal und Wasserstoff (siehe Gleichung 2.29 und Gleichung 2.30). Die gebildeten Radikale beeinflussen den weiteren Verbrennungsprozess.



In Abbildung 2.5 rechts sind die konkurrierenden Reaktionen für eine Ethen-Flamme mit Wasserzugabe (betreffende Reaktionen in fett) laut Santner et al. [Santner 2013] schematisch dargestellt. Links in der Abbildung sind die Reaktionspfade in Bezug auf die Wasserstoff-Chemie gezeigt und außerdem sind die Austauschprozesse zwischen den beiden Systemen dargestellt. Demnach überwiegt die OH-Produktion in Folge der Gleichung 2.29, welche die Reduktion von Ethen zum Vinylradikal begünstigt.

Renard et al. [Renard 2009] untersuchten den Einfluss der Beimischung von Wasserdampf zu einer vorgemischten, brennstoffreichen Ethen-Flamme und stellten fest, dass sich die Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> als Folge der Umkehrreaktion von Gleichung 2.34 erhöhen. Sie konnten außerdem beobachten, dass die Konzentration von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in der Flamme nur wenig durch die Wasserdampfbeimischung beeinflusst wird. Auch die Konzentrationsverläufe von CH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> verändern sich aufgrund des Wasserdampfes kaum. 38% des anfänglichen Wasserdampfes werden laut Renard et al. aufgrund der endothermen Reaktion aus Gleichung 2.30, welche vor allem in der Zone der höchsten Flammentemperaturen eine wichtige Rolle spielt, verbraucht. Die erhöhte Produktion von OH-Radikalen wirkt sich, wie schon beschrieben, auf die Bildung und Verminderung der höheren Kohlenwasserstoffe und somit auf die Rußbildung aus.

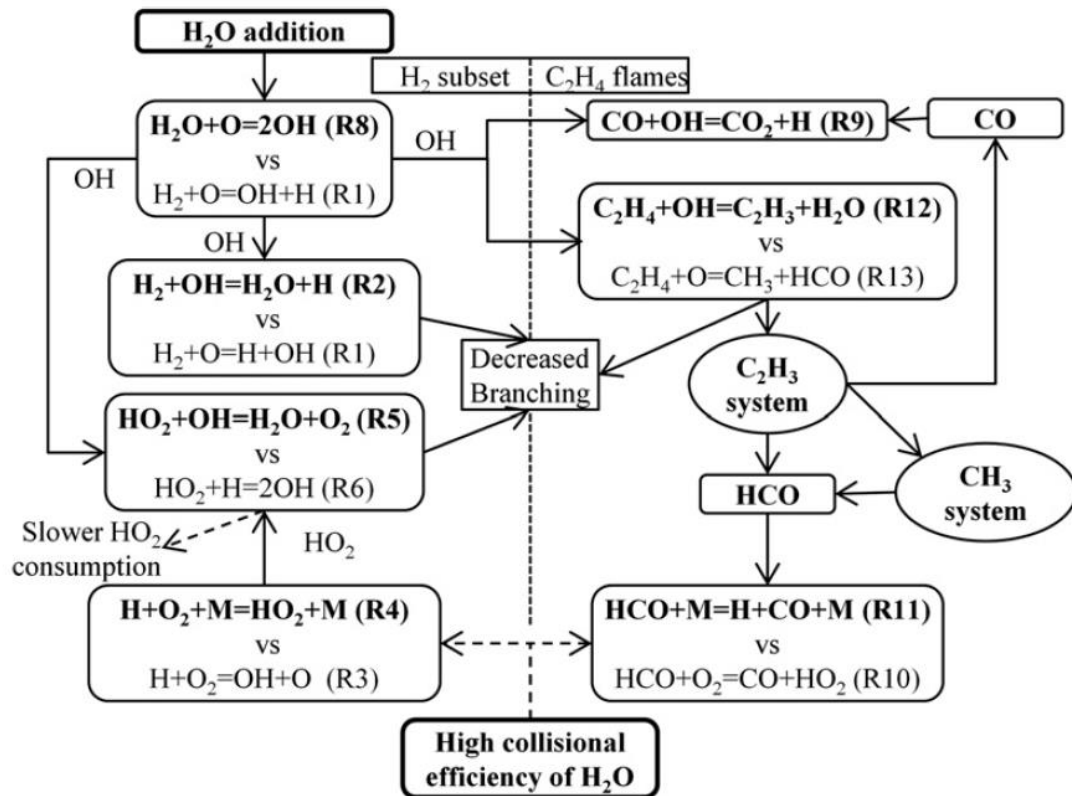


Abbildung 2.5: Zusammenfassung der konkurrierenden Reaktionswege bei Wasserzugabe [Santner 2013]

Liu et al. [Liu 2014] untersuchten den Einfluss der Wasserdampfzugabe in das Frischgasgemisch einer Ethen-Diffusionsflamme. Sie beobachteten, dass die Wasserdampfzugabe eine Reduzierung der Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen bewirkt, wobei der Effekt sich stärker in der Kohlenstoffmonoxid- als in der Kohlenstoffdioxidkonzentration bemerkbar macht. Durch die Zugabe von Wasserdampf wurde außerdem die Bildung von Ethin, Propargyl-Radikalen und Benzol vermindert. Die gesteigerte Bildung von OH-Radikalen durch die Wasserzugabe sorgt einerseits für eine zunehmende Oxidation der Rußvorläufer und andererseits für die bereits beschriebene Reduktion von Ethen zum Vinyl-Radikal [Liu 2014, Santner 2013]. Skjøth-Rasmussen et al. [Skjøth-Rasmussen 2004] stellten außerdem fest, dass durch die Vergrößerung des H-Radikalpools aufgrund der Wasserzugabe ein größerer Anteil an Methan produziert wird. Bei der Oxidation des Ethins durch das OH-Radikal entsteht unter anderem Keten (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), welches mittels Wasserstoffradikal weiter zum Methyl-Radikal und schlussendlich zu Methan reagiert.

Abian et al. [Abian 2011] untersuchten u. a. den Einfluss von Wasserdampf auf die Rußbildung bei der Pyrolyse von Ethen und beobachteten, dass der zugeführte Wasserdampf die Menge an entstandenem Ruß stark vermindert.

### Auswirkungen der CO<sub>2</sub>-Zumischung auf den Verbrennungsprozess

Auch die Beimischung von Kohlenstoffdioxid führt aufgrund der hohen Wärmekapazität von Kohlenstoffdioxid zur Reduktion der Flammentemperaturen. Renard et al. stellten



bei ihren Untersuchungen an vorgemischten, brennstoffreichen Ethen-Flammen fest, dass die Flammentemperaturen annähernd unbeeinflusst von der Zugabe des  $\text{CO}_2$  sind, da sich die Flammenfront stromabwärts verschiebt und somit die Wärmeverluste an die Brennerplatte des Flachflammenbrenners geringer sind und das den Effekt der höheren Wärmekapazität ausgleicht.

Laut Liu et al. [Liu 2001] finden durch die Kohlenstoffdioxidzugabe drei Hauptreaktionen (siehe Gleichung 2.31, Gleichung 2.32 und Gleichung 2.33) statt. Aufgrund der Reaktion des H-Radikals mit dem  $\text{CO}_2$  wird die Konzentration des OH-Radikals in der Flamme gesteigert. Diese Reaktion ist im Gegensatz zu der zweiten Reaktion primär für den Einfluss des Kohlenstoffdioxids auf die Verbrennungsreaktionen verantwortlich. Zudem wird durch die Dissoziation des Kohlenstoffdioxids, wie in Gleichung 2.33 beschrieben, dem System ein größerer Anteil an Sauerstoffradikalen zur Verfügung gestellt.



Mancarella et al. [Mancarella 2006] stellten bei experimentellen und numerischen Untersuchungen an einer unterstöchiometrischen vorgemischten Ethen-Flamme die Verschiebung der Flammenfront zu größeren Flammenhöhen sowie eine Verbreiterung dieser fest. Daraus kann erneut auf eine Erhöhung der Anzahl an O- bzw. OH-Radikalen geschlossen werden. Darüber hinaus beobachteten sie eine Reduzierung der Konzentration an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ruß durch die Kohlenstoffdioxidbeimischung [Mancarella 2006]. Auch in den Untersuchungen von Mancarella et al. hat sich gezeigt, dass die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids in der Flamme durch die Beimischung von Kohlenstoffdioxid ansteigt und wie auch in anderen Arbeiten [Al-Qurashi 2011, Abiàn 2011] wurde festgestellt, dass die Gleichung 2.31 als Schlüsselreaktion betrachtet werden kann.

Renard et al. [Renard 2009] sehen die Reaktion gemäß Gleichung 2.34 als weiteren Grund für die Erhöhung der Kohlenstoffmonoxid- und Wasserkonzentration in vorgemischten Ethen-Flammen bei  $\text{CO}_2$ -Zugabe.



Sie stellten außerdem fest, dass die Konzentration von  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  durch die Zugabe von  $\text{CO}_2$  um 10%-20% in der Flamme reduziert wird, wohingegen die Konzentration von Spezies, wie z. B.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ , kaum beeinflusst wird. Es konnte gezeigt werden, dass 44% der Eingangsmenge des Kohlenstoffdioxids durch die endotherme Reaktion aus Gleichung 2.31 verbraucht wird. Diese Reaktion spielt vor allem am Ende der Flammenfront eine Rolle, wo die Temperaturen am höchsten sind und die Verbrennungsreaktionen bereits stattgefunden haben. Sie beeinflusst damit die Bildung der Rußvorläufer und deren Konzentrationsbereiche sehr stark

## 2.4 Eigenschaften und Rußverhalten der untersuchten Brennstoffe

Im folgenden Unterkapitel wird ein zusammenfassender Überblick über die wichtigsten Eigenschaften, Herstellung, Verwendung, Oxidation und Rußbildungspotential der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten gasförmigen Brennstoffe Ethen und Ethin und der flüssigen Brennstoffe Isooktan, Ethanol, n-Butanol, iso-Butanol und Toluol gegeben.

### 2.4.1 Gasförmige Brennstoffe

In der vorliegenden Arbeit wird die Rußbildung bei der Verbrennung der gasförmigen Brennstoffe Ethen und Ethin untersucht. Die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst und im nachfolgenden Abschnitt werden weitere Details beschrieben.

Tabelle 2.1: Eigenschaften der untersuchten gasförmigen Brennstoffe [GESTIS 2016]

Stoff:	Ethen	Ethin
Eigenschaft:		
Summenformel	$C_2H_4$	$C_2H_2$
Stoffgruppe	Alkene	Alkine
Strukturformel	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{array}$	$H-C \equiv C-H$
Aggregatzustand	gasförmig	gasförmig
Farbe	farblos	farblos
Geruch	schwach süßlich	geruchlos
Dichte** in $kg/m^3$	1,178	1,100
Molmasse in $g/mol$	28,05	26,04
Schmelzpunkt in $^{\circ}C$	-169	-81
Siedepunkt in $^{\circ}C$	-104	-
Dampfdruck* in bar	41	43
Wasserlöslichkeit* in $g/l$	0,13	1,185
Heizwert in $MJ/kg$		
Zündtemperatur in $^{\circ}C$	440	305
Mindestluftbedarf in $mol/mol$	14,28	11,90
untere Zündgrenze in Vol.-% Gas in Luft	2,4	2,3
obere Zündgrenze in Vol.-% Gas in Luft	32,6	100
Lam. Brenngeschwindigkeit bei $\phi = 1$ und $p = 1$ bar in $cm/s$	65 bei $25^{\circ}C$ [Egolfopoulos 1990]	137 bei $25^{\circ}C$ [Egolfopoulos 1990]

\*gemessen bei  $20^{\circ}C$  und 1 bar

\*\* gemessen bei  $15^{\circ}C$  und 1 bar

## Ethen

Ethen ( $C_2H_4$ ) wird häufig auch als Ethylen bezeichnet (CAS-Nr. 74-85-1) [GESTIS 2016] und ist ein hochentzündliches, farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch. Als einfachstes Alken hat der ungesättigte Kohlenwasserstoff eine C-C-Doppelbindung. Ethen wird großtechnisch bei der Erdölverarbeitung durch thermische Crack-Verfahren oder katalytische Dehydrierung aus Erdgas oder Naptha als Rohmaterial gewonnen. Das Alken, welches zu den meistproduzierten organischen Grundchemikalien zählt, dient als Ausgangsstoff zur Herstellung von primären Folgeprodukten, wie beispielsweise Polyethylen, Ethylenoxid, Vinylchlorid, Styrol oder Ethanol. [Latscha 2016]

Ethen nimmt in der Rußforschung eine Referenzrolle ein. Es ist ein wichtiges Zwischenprodukt, welches in großen Mengen bei der unterstöchiometrischen Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe gebildet wird. Da Tendenzen in der Rußbildung teilweise auf höhere Kohlenwasserstoffe übertragbar sind, eignen sich Ethen-Flammen als vereinfachtes Modell, um auf die Rußbildungschemie herkömmlicher Brennstoffe Rückschlüsse zu ziehen [Gerasimov 2012]. Aufgrund dessen und da Ethen bei Standardbedingungen gasförmig vorliegt, wodurch sich der Umgang in der experimentellen Analyse stark vereinfacht, wird Ethen als Bezugsbrennstoff zur Beschreibung der Verbrennung herkömmlicher Kohlenwasserstoffe hinsichtlich der Rußbildung verwendet. Details zur Rußbildung ausgehend vom Ethen werden im Kapitel 2.2 näher erläutert.

In der Vergangenheit haben aus den genannten Gründen bereits viele Forschergruppen die Rußbildung in Ethen-Flammen sowohl experimentell als auch numerisch untersucht. Die ersten Veröffentlichungen stammen von der Gruppe um Wang [Zhao 2003\_1, Zhao 2003\_2] und zeigen die ersten, mittels SMPS gemessenen Rußpartikelgrößenverteilungen in verschiedenen Höhen einer laminaren, vorgemischten schwach rußenden Ethen-Flamme. In diesen Arbeiten wird das Probenahmesystem vorgestellt, welches später in ähnlicher Form von weiteren Gruppen und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. In den späteren Jahren wurden die Untersuchungen der Gruppe um Wang beispielsweise auf stärker rußende Flammen, numerische Simulationen der Flammen und die Verbesserung des Probenahmesystems ausgeweitet [z. B. Zhao 2005, Öktem 2005, Abid 2008, Abid 2009, Cain 2011]. Parallel dazu beschäftigten sich Maricq et al. [z. B. Maricq 2003, Maricq 2006], Sgro et al. [z. B. Sgro 2007, Sgro 2009, De Filippo 2009] und die Gruppe um D'Anna [z. B. Echavarria 2009, Echavarria 2011, Sirignano 2013, Sirignano 2012, Sirignano 2010, D'Anna 2009] ebenfalls mit der Rußbildung in Ethen-Flammen.

## Ethin

Das Alkin Ethin ( $C_2H_2$ ) wird auch Acetylen genannt (CAS-Nr. 74-86-2) und ist ein farbloses, brennbares Gas mit einer Kohlenstoff-Dreifachbindung. [GESTIS 2016] Großtechnisch wird es genau wie Ethen mittels thermischer Spaltung von Kohlenwasserstoffen (vor allem leichte oder mittlere Erdölfraktionen oder Erdgas) oder aus Calciumcarbid (aus Kalk und Koks) und Wasser hergestellt. Ethin hatte früher eine bedeutende Rolle als Ausgangsverbindung für die Herstellung verschiedener Chemikalien. In den letzten Jahren

wurde es aber weitgehend durch Produkte auf der Basis von Alkenen, wie z. B. Ethen und Propen, ersetzt. Ethin wird aber weiterhin als petrochemischer Grundstoff für die Herstellung von beispielsweise 1,4-Butandiol, Acrylsäure oder Vinylether verwendet [Latscha 2016]. Außerdem wird Ethin zum Autogenschweißen, autogenen Brennschneiden und zum Hartlöten genutzt.

Ethin hat als Besonderheit, dass es zum explosiven Selbstzerfall in seine Elemente neigt, welcher durch Quellen, wie beispielsweise Reaktionswärmen, heiße Oberflächen oder mechanische Schockwellen, ausgelöst werden kann. Aufgrund der Neigung zur Detonation kann es nicht verflüssigt in Druckbehältern oder Druckgasflaschen gelagert und transportiert werden, sondern befindet sich in einer Lösung mit z. B. Aceton, welche wiederum in einem porösen Medium verteilt ist.

Außerdem kann aus Ethin großtechnisch Ruß hergestellt werden, welcher als Kautschukzusatz bei der Herstellung von schwarzem Gummi und Druckerschwärze und in Batterien verwendet wird. In der Mikroelektronik und -technik dient Ethin beispielsweise zur Produktion von Nanoröhren.

Im Kapitel 2.2 wurde bereits die Rolle des Ethins bei der Rußbildung beschrieben. Die Untersuchung der Rußbildung bei der Verbrennung von Ethin ist vor allem im Vergleich zu Ethen interessant, da  $C_2H_2$  als wichtigster gasförmiger Rußvorläufer gilt, welcher bei den Verbrennungsreaktionen aller Kohlenwasserstoffe zuerst gebildet wird. Die Mechanismen der Rußbildung in Ethin-Flammen sind annähernd genauso wie in Ethen-Flammen. Maricq [Maricq 2006] hat in seinen Experimenten Rußpartikelgrößenverteilungen in vorgemischten Ethin-Flammen untersucht und diese beispielsweise mit denen in Ethen-Flammen verglichen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass sich die Rußpartikelgrößenverteilungen dahingehend unterscheiden, dass in den Ethen-Flammen signifikant mehr kleine Partikel mit Durchmessern  $< 10$  nm enthalten sind. Die Anzahl der Partikel mit Durchmessern  $> 10$  nm ist in Ethen- und Ethin-Flammen bei gleichem C/O-Verhältnis nahezu gleich.

#### 2.4.2 Flüssige Brennstoffe

Benzin als Ottokraftstoff setzt sich aus rund 100 verschiedenen  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkanen, Alkenen, Cycloalkanen sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammen. Die konkrete Zusammensetzung wird von der Lagerstätte bzw. dem Förderort, der Additivzumischung, der Raffinerie, der Jahreszeit, dem chemischen Aufbereitungsverfahren und der Anforderung an die Klopfestigkeit, beschrieben durch die Oktanzahl (ROZ/MOZ), beeinflusst. [Joos 2006]

Aufgrund dessen, dass der Ottokraftstoff eine Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungen beinhaltet, wird er in grundlagenorientierten Untersuchungen meistens durch einen Referenzkraftstoff (engl. *primary reference fuel*, PRF) ersetzt. Üblicherweise wird ein Gemisch aus n-Heptan und Isooktan genutzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch reines Isooktan verwendet, da sich daraus verschiedene Vorteile ergeben. Isooktan ist in seinen Eigenschaften dem Vielstoffgemisch Benzin ähnlich und dessen Ver-

brennungsverhalten wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach untersucht (z. B. [Kashif 2014, Curran 2002]). Des Weiteren ergeben sich auch für die numerischen Simulationen Vorteile, wenn nur ein Reinstoff als Referenzkraftstoff genutzt wird. Die Reaktionsmechanismen sind kleiner und der Rechenaufwand wird minimiert.

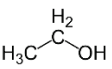
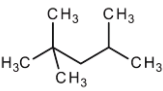
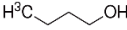
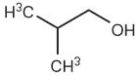

Im Rahmen der Arbeit wird der Einfluss der biogenen Kraftstoffe Ethanol und Butanol auf die Rußbildung in Ottomotoren untersucht. Kraftstoffe der ersten Generation, wie z. B. Ethanol und Biodiesel, werden aus Pflanzenteilen (von z. B. Korn, Zuckerrüben, Zuckerrohr) hergestellt und stellen eine direkte Konkurrenz zur Lebensmittelerzeugung dar. Im Vergleich dazu wird Cellulose-Butanol, ein Biokraftstoff der zweiten Generation, biotechnisch aus Lignocellulose (z. B. Holz, Stroh) gewonnen. Eine weitere Entwicklungsstufe sind Biokraftstoffe der dritten Generation, welche aus schnellwachsenden Mikroalgen hergestellt werden. Bis zur Marktreife werden allerdings noch mehrere Jahre vergehen, da noch viele Entwicklungsschritte notwendig sind. Vorteile von Kraftstoffen der zweiten und dritten Generation sind der vergleichsweise hohe Ertrag pro Flächeneinheit, die mögliche Nutzung biologischer Reststoffe als Ausgangsmaterial und die geringere Konkurrenz zur Lebensmittelerzeugung.

Butanol hat vier Isomere, welche sich in der Lage der für Alkohole charakteristischen Hydroxylgruppe (-OH) sowie dem Aufbau der Kohlenstoffatomkette unterscheiden. N-Butanol weist eine unverzweigte Struktur auf, wohingegen 2-, iso- und tert-Butanol räumlich verzweigt sind. Alle Isomere, mit Ausnahme vom festen tert-Butanol, liegen bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vor. In der vorliegenden Arbeit werden nur die Isomere n-Butanol und iso-Butanol untersucht, da diese aktuell für den Einsatz in der motorischen Verbrennung interessant sind.

Ottokraftstoff darf entsprechend der DIN EN 228 [DIN EN 228] maximal 35 Vol.-% Aromaten, wie beispielsweise Toluol oder Benzol (max. 1 Vol.-%), enthalten. Aromaten zeichnen sich durch ihre Ringstruktur aus, die aus konjugierenden Doppelbindungen bestehen und werden zur Erhöhung der Klopfestigkeit (Oktanzahl) des Ottokraftstoffes zugemischt. Somit kann beim Verdichtungsprozess, der zu einer starken Temperaturerhöhung des Frischgases führt, ein höherer Druck erreicht werden, ohne, dass der Kraftstoff sich selbst spontan entzündet. Eine spontane Selbstentzündung würde zur Frühzündung des Gemisches führen, welche zu hohe Druckspitzen und schädliche Schwingungen im Motor verursacht. Die Folge ist Motorklopfen, welches starke Schäden am Motor hervorrufen kann [Warnatz 2006]. Darüber hinaus gelten Aromaten, insbesondere Benzol, als wichtige Rußvorläufer, wodurch ihre Zugabe in der Kritik steht. Um die Auswirkung von Aromaten auf die Rußbildung zu analysieren, wird im Rahmen der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit dem Referenzbrennstoff Isooktan Toluol beigemischt.

Die grundlegenden Eigenschaften der untersuchten flüssigen Brennstoffe sind in Tabelle 2.2 vergleichend dargestellt und Informationen zur Herstellung, Besonderheiten und Oxidation der jeweiligen Stoffe werden im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Eigenschaften der untersuchten flüssigen Brennstoffe [Jin 2011, Joos 2006, GESTIS 2016]

Stoff:	Ethanol	Isooktan	n-Butanol	iso-Butanol	Toluol
Eigenschaft:					
Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Stoffgruppe	Alkohole	Alkane	Alkohole	Alkohole	aromat. KW
Strukturformel					
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Geruch	nach Alko- hol	benzinartig	ethanolartig	nach Fuselöl	charakter- istisch
Dichte* in g/cm <sup>3</sup>	0,785	0,690	0,810	0,802	0,870
dyn. Viskosität* in mPa s	1,2	0,5	3,0	3,9	0,6
Molmasse in g/mol	46,07	114,23	74,12	74,12	92,14
Anteil C in Masse-%	52,2	84,1	64,8	64,8	91,0
Schmelzpunkt in °C	-114	-107	-89	-108	-95
Siedepunkt in °C	78	99	118	108	111
Dampfdruck* in kPa	5,80	5,30	0,67	1,18	2,91
Wasserlöslichkeit* in g/l	vollständig mischbar	2,1 E-03	77	85	0,52
Research-Oktananzahl ROZ	109	100	96	105	124
Motor-Oktananzahl MOZ	90	100	78	90	112
Spezif. Verdampfungs- enthalpie* in kJ/kg	904	297	638	566	364
Heizwert in MJ/kg	26,9	44,6	36,0	33,1	40,6
Zündtemperatur in °C	400	410	325	430	530
Flammpunkt in °C (geschl. Tiegel)	12	-9	35	27	6
Mindestluftbedarf in mol/mol	14,28	59,52	28,71	28,71	43,06
untere Zündgrenze in Vol.-% Gas in Luft	3,1	0,7	1,4	1,4	1,0
obere Zündgrenze in Vol.-% Gas in Luft	27,7	6,0	11,3	11,0	7,8
Lam. Brenngeschwindig- keit bei $\phi = 1$ und = 1 bar in cm/s	50 bei 75°C [Rau 2015]	41 bei 75°C [Rau 2015]	50 bei 70°C [Veloo 2010]	46 bei 70°C [Veloo 2011]	32 bei 25°C [Hirasawa 2002]

\*gemessen bei 20°C und 1 bar

### Isooktan

Isooktan ist ein Synonym für 2,2,4-Trimethylpentan (CAS-Nummer 540-84-1) [GESTIS 2016]. Die aliphatische, farblose Flüssigkeit mit einem benzinartigen Geruch ist eines von insgesamt 18 Oktan-Isomeren. In der motorischen Verbrennung ist die Klopf-festigkeit eine wichtige Größe, welche mit der Oktananzahl charakterisiert wird. Die Ver-gleichsstoffe zur Bestimmung dieser sind Gemische aus n-Heptan (ROZ = 0) und Isook-tan (ROZ = 100).

Es dient als Flugzeugkraftstoff, als chemischer Ausgangsstoff zur Herstellung von Paraffin sowie dem Kunststoff Polyethylen und wird als Lösungsmittel für Lacke verwendet. Isooktan ist ein Bestandteil von Erdöl und wird üblicherweise durch fraktionierte Destillation in einer Raffinerie in der Fraktion des Schwerbenzins gewonnen. Durch einen zweiten Destillationsschritt erfolgt die Trennung aus der Fraktion.

Für die Oxidation von Isooktan, welches als gesättigter Kohlenwasserstoff nur Einfachbindungen aufweist, wurden verschiedene Reaktionsmechanismen entwickelt, wie z. B. von Curran et al. [Curran 2002], Ranzi et al. [Ranzi 1997] und Mehl et al. [Mehl 2011]. Die thermischen Zersetzungsprozesse führen zur Bildung von Alkyl-Radikalen und Olefinen. Bei der unterstöchiometrischen Verbrennung reagieren die Radikale entsprechend Abbildung 2.6 und können zu einem hohen Prozentsatz Rußvorläufer bilden. Die Pfeildicke symbolisiert die Gewichtung der jeweiligen Reaktion, die Zahl im Kreis den Anteil am Gesamtumsatz der Spezies. Hauptprodukte der Zersetzung sind demnach  $C_4$ -,  $C_3$ - sowie  $C_2$ -Moleküle. Hervorzuheben sind die Spezies Isobuten ( $i-C_4H_8$ ), Propen ( $C_3H_6$ ) und Ethen ( $C_2H_4$ ). [Curran 2002, Ranzi 1997, Marchal 2009]

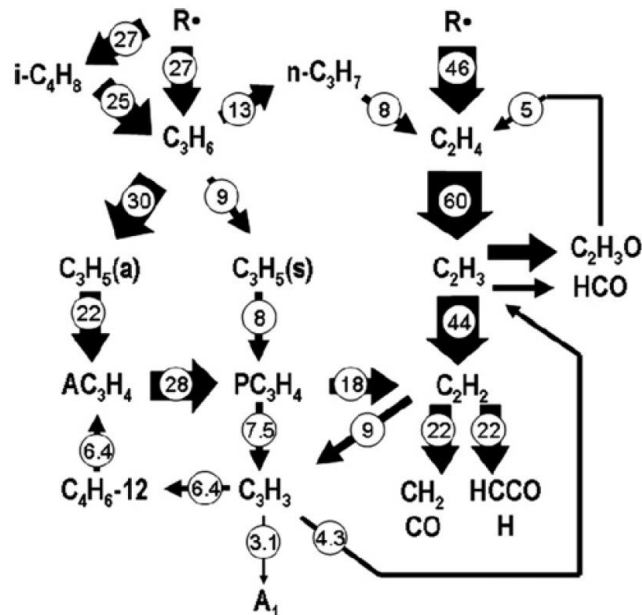


Abbildung 2.6: Reaktionspfade bei der unterstöchiometrischen Verbrennung von Isooktan ( $p = 0,1$  MPa,  $\phi = 1,9$ ) [Marchal 2011]

Vergleichende Untersuchungen zur Verbrennung von unverzweigten und verzweigten Kohlenwasserstoffen zeigen, dass die Struktur des Brennstoffmoleküls einen signifikanten Einfluss auf die Rußbildung hat. McEnally und Pfefferle [McEnally 2011] haben eine Methan-Diffusionsflamme mit verschiedenen Spezies mit einer Konzentration von 1.000 ppm dotiert und fanden heraus, dass die drei Methyl-Gruppen des Isooktans im Vergleich zum unverzweigten Isomer n-Okтан die Rußbildung verstärken. Eine Haupte Erkenntnis ihrer Untersuchungen ist, dass mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigung die Rußbildung zunimmt. Diese konnte durch vergleichende Untersuchungen von n-Heptan ( $C_7H_{16}$ ) mit Isooktan belegt werden. Zhang et al. [Zhang 2009] untersuchten 18 vorgemischte Flammen und deren Ergebnisse zeigten, dass die Konzentration des Ruß-

vorläufers Benzol in den Flammen mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigung der Brennstoffe ansteigt. Weitere Untersuchungen, wie beispielsweise von Consalvi et al. [Consalvi 2015] und Kashif et al. [Kashif 2014], stützen diese Erkenntnis. Die Unterschiede in Bezug auf die Rußbildung resultieren daraus, dass Isooktan primär C<sub>4</sub>- und C<sub>3</sub>-Moleküle bildet, insbesondere Propen, das über sehr wenige Zwischenreaktionen zum Benzol reagiert. Das langkettige, unverzweigte n-Heptan zerfällt hingegen bei der unterstöchiometrischen Verbrennung in kleinere Ethen-Moleküle. Die Bildung von Benzol aus Ethen bedingt mehrere Reaktionsschritte und vergleichsweise mehr Zeit (siehe Kapitel 2.2), weswegen die Rußbildung deutlich langsamer abläuft.

## Ethanol

Obwohl Bioethanol einen geringeren Energiegehalt als gewöhnliche Ottokraftstoffe (etwa 60% gegenüber Benzin) hat, wird es schon seit 1925 in Deutschland dem Benzin beigemischt, um eine Erhöhung der Klopfestigkeit aufgrund der größeren Oktanzahl zu erzielen und zur Verbesserung ökologischer Aspekte. Eine Möglichkeit zur Verwendung von ethanolreichen Kraftstoffen bieten die FFV-Motoren (engl. *Flexible Fuel Vehicles*), die bereits serienmäßig, z. B. in Brasilien, Schweden, der Tschechischen Republik und den USA, angeboten werden. [Schmitz 2003]

Bioethanol ist ein aus nachwachsenden Pflanzenrohstoffen hergestellter Alkohol. Es kann aus allen Rohstoffen gewonnen werden, welche Zucker oder Stärke enthalten. In Deutschland sind dies vor allem Zuckerrüben und Futtergetreide. Unter Zuhilfenahme von Hefebakterien werden der Zucker und die Stärke der Nutzpflanze zu Alkohol vergoren und anschließend destilliert. Bio-Ethanol kann außerdem aus Zellulose und Algen hergestellt werden, wobei diese Verfahren aufgrund des hohen technischen und finanziellen Aufwands derzeit nicht wirtschaftlich sind. [Krehl 2013, KWS 2013, BDBE 2013]

Die Hauptreaktionswege bei der Ethanol-Verbrennung sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Ein primäres Brennstoffzersetzungsprodukt ist Ethen, welches direkt, aber auch über das Zwischenprodukt CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (Hydroxyethyl-Radikal) gebildet wird. Das Weiterreagieren des Ethens ist identisch zu dem, wie es in Kohlenwasserstoff-Flammen zu beobachten ist. Die finalen Oxidationsschritte zu CO und CO<sub>2</sub> sind in dem Schema nicht dargestellt. Die anderen zwei Radikale, die unmittelbar aus dem Brennstoff gebildet werden, führen durch H-Abspaltung zur Bildung des gesundheitsgefährdenden Schadstoffs Acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO). Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O), eine weitere Schadstoffkomponente, entsteht bei der C-C-β-Spaltung des Ethoxy-Radikals (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) und kann anhand des Schemas abgeleitet werden. Werden die Emissionen von Ethanol-Flammen mit denen bei der Verbrennung von Alkanen und Alkenen verglichen, so fällt auf, dass bei Flammen sauerstoffhaltiger Brennstoffe der Anteil an PAK und Ruß geringer, jedoch die Aldehydkonzentrationen um ein Vielfaches höher sind [Kohse\_2010]. Der Einfluss der Ethanol-Beimischung auf die Rußbildung in Kohlenwasserstoff-Flammen wurde bereits im Kapitel 1.3 detailliert beschrieben.



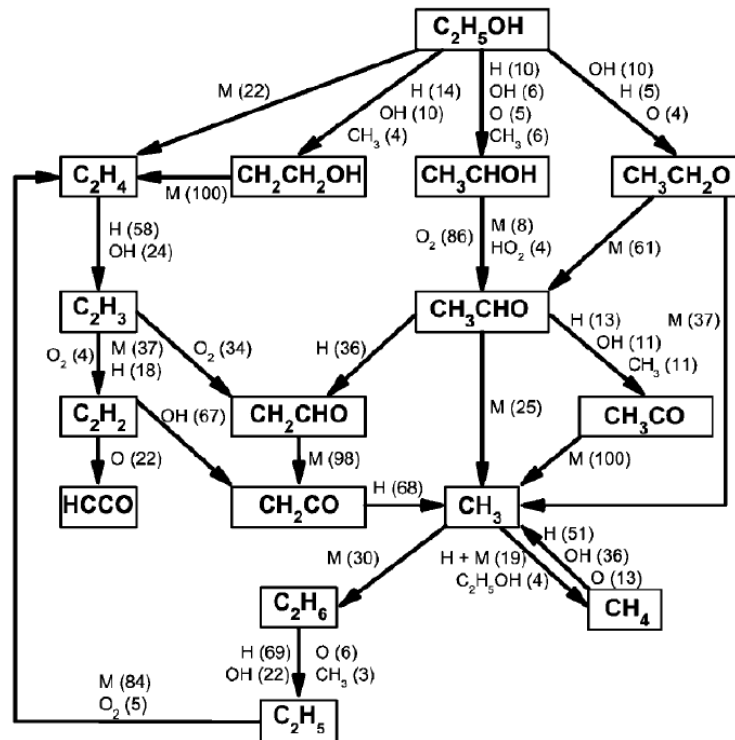


Abbildung 2.7: Reaktionspfade für partiell-vorgemischte Ethanol-Flammen mit den dazugehörigen Reaktionspartnern und deren anteiligem Beitrag (in %) zur Bildung des entsprechenden Edukts [Kohse 2010]

## n-Butanol

Alternative Bezeichnungen für n-Butanol sind 1-Butanol, Butylalkohol, Propylcarbinol, Butan-1-ol, Propylmethanol und Butylhydroxid (CAS-Nummer: 71-36-3) [GESTIS 2016]. N-Butanol ist ein primärer Alkohol, dessen Kohlenstoffkette unverzweigt ist, wobei die Hydroxylgruppe an das erste der vier Kohlenstoffatome gebunden ist. Butanol wird heute primär als Lösungsmittel und Ausgangsstoff in der chemischen Industrie genutzt.

N-Butanol und iso-Butanol verfügen im Vergleich zu Ethanol über einige Vorteile als Zusatzkomponente in Motorkraftstoffen. Der Energiegehalt ist um 25% höher als bei Ethanol. Der Verbrauch und der  $CO_2$ -Ausstoß sinken bei gleicher Kraftstoffmenge, die Reichweite steigt hingegen. Es kann ohne Anpassungen der Motoren bis zu 15% Butanol zum Ottokraftstoff beigemischt werden [DIN EN 228, Schmitz 2009]. Mit Anpassung von Aggregaten, Materialien und Motoreinstellungen wäre auch ein rein aus Butanol bestehender Kraftstoff möglich. Außerdem ist Butanol gegenüber anderen Materialien weniger korrosiv als Ethanol, sodass es im Gegensatz zu Ethanol mit der vorhandenen Kraftstoff-Infrastruktur, z. B. Pipelines, transportiert werden kann. Aufgrund seiner vollständigen Mischbarkeit mit Wasser muss Ethanol hingegen separat befördert werden. Die Sicherheit im Umgang mit Kraftstoffen wird gerade bei hohen Temperaturen für Butanol erhöht, da es einen geringeren Dampfdruck aufweist und der Flammpunkt höher ist. Außerdem verringert der geringere Dampfdruck das Problem der Kavitation und verbessert die Kaltstarteigenschaften des Motors. Des Weiteren besitzt Butanol eine höhere Viskosität im Vergleich zu Benzin. Aus den beschriebenen Gründen ist Butanol als Ersatzkraftstoff ge-

eignet, wobei der Motor keinen signifikanten Anpassungen unterzogen werden muss. [Schmitz 2009, Jin 2011]

N-Butanol kann sowohl aus Biomasse als auch aus fossilen Energieträgern hergestellt werden. Die industrielle Herstellung erfolgt derzeit vorwiegend aus fossilen Rohstoffen, wie z. B. Erdöl, mittels Oxo-Prozess [Jin 2011]. Zur Produktion von Bio-Butanol kommt am häufigsten die *ABE-Fermentation* (Aceton-Butanol-Ethanol-Fermentation) zum Einsatz [Dannerer 2012]. Aufgrund der wachsenden Erdölindustrie und dem vergleichsweise günstigen Erdöl sank die Zahl der ABE-Anlagen seit den 1950er Jahren stetig. Weltweit existieren nur noch wenige Anlagen in China und Brasilien. Neue Anlagen werden seit wenigen Jahren wieder gebaut [Sahm 2013]. Heute genutzte Substrate ( $C_6$ -Zucker) sind Glucose, Maisstärke, Molasse, Maltodextrine, biologische Reststoffe und Getreidestärke. Enzyme spalten die di- und polysaccharidhaltigen Substrate in Glucosemoleküle. Diese werden von den Bakterien in einem zweiphasigen Fermentationsprozess, bestehend aus der acidogenen und der nachfolgenden solventogenen Phase, in die Zielprodukte n-Butanol, Aceton und Ethanol umgesetzt. Die Abtrennung aus der wässrigen Lösung erfolgt durch Destillation oder in modernen Anlagen durch Membrantrennverfahren bzw. flüssig-flüssig Extraktion. [Jin 2011, Sahm 2013, Dannerer 2012]

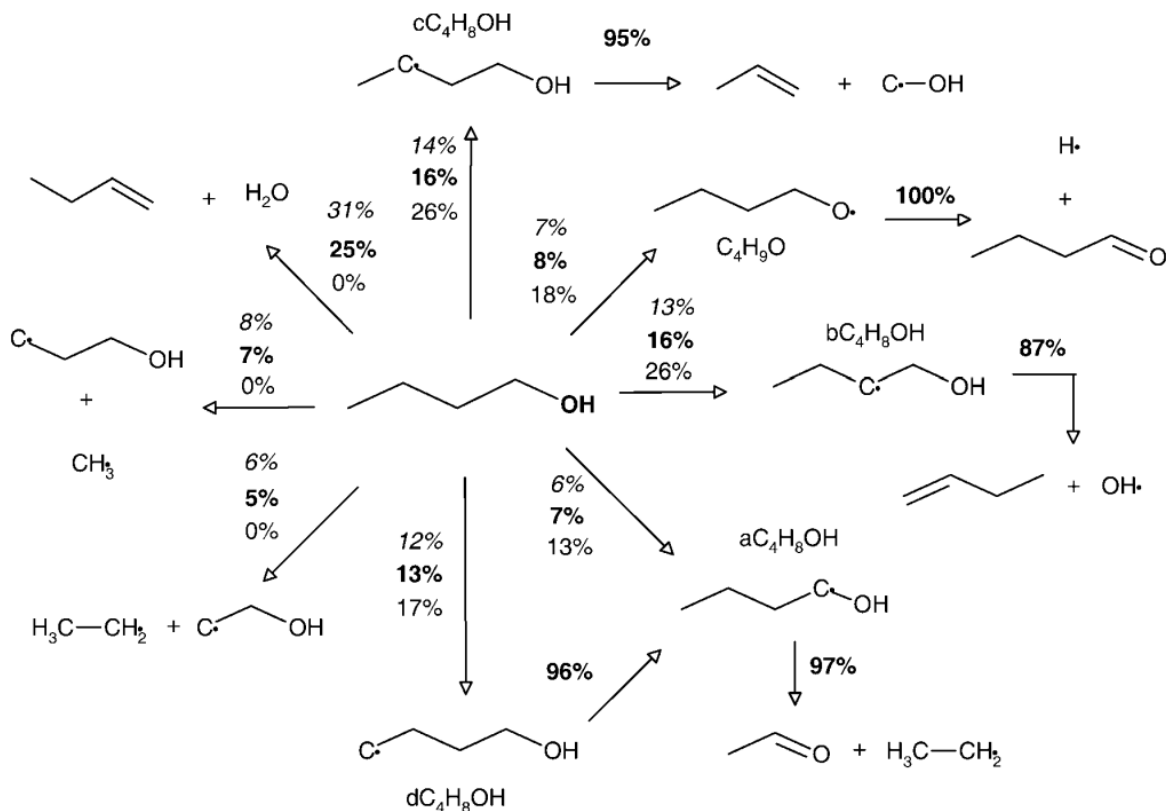


Abbildung 2.8: Reaktionspfade der Verbrennung von n-Butanol bei  $\phi = 0,5$  (normaler Text),  $\phi = 1$  (fett),  $\phi = 2$  (kursiv) [Sarathy 2009]

Die Rußbildung von Alkoholen unterscheidet sich aufgrund der gebundenen Hydroxylgruppe ( $-OH$ ), von der der aliphatischen und zyklischen Kohlenwasserstoffe. Numerische Untersuchungen der Oxidation von n-Butanol wurden von Black et al. [Black 2010],

Harper et al. [Harper 2011], Frassoldati et al. [Frassoldati 2012] und Sarathy et al. [Sarathy 2009, Sarathy 2012] durchgeführt. Oßwald et al. [Oßwald 2011], McEnally et al. [McEnally 2005] sowie Jin et al. [Jin 2013] haben diese experimentell untersucht.

Ein Reaktionsschema für die Oxidation von n-Butanol nach Sarathy et al. [Sarathy 2009] ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Der Hauptreaktionsweg bei der Zersetzung von n-Butanol ist die Wasserstoffabstraktion gefolgt von der unimolekularen Spaltung von C-C-Bindungen. Zusätzlich laufen Isomerisierungsreaktionen von Spezies ab. Neben Kohlenmonoxid, -dioxid, Wasserstoff, Methan, Ethen und Wasser sind folgende sauerstoffhaltige Stoffe Hauptspezies der Oxidation: Formaldehyd, Keten, Ethanol, Ethanal, 2-Propenol, sowie n-Butanal und Butenol-Isomere. Die C-O-Bindung ist die stabilste Bindung im Molekül und bleibt über mehrere Schritte des Brennstoffabbaus bestehen. Nur Spezies, von denen das Sauerstoffmolekül abgespalten wird, können längere Ketten bilden und somit zur Rußbildung beitragen. [Black 2010, Kohse 2010, Sarathy 2014]

### Iso-Butanol

Weitere Bezeichnungen für iso-Butanol sind 2-Methyl-1-propanol, 2-Methylpropan-1-ol, i-Butanol, Isobutylalkohol (CAS-Nummer ist: 78-83-1) [GESTIS 2016]. Die Kohlenstoffkette des primären, einwertigen Alkohols ist räumlich verzweigt. Im Vergleich zu n-Butanol hat iso-Butanol eine geringfügig kleinere Dichte und die Oktanzahl ist deutlich höher. Iso-Butanol wird derzeit primär als Lösungsmittel für Lacke eingesetzt. Eine weitere Nutzungsmöglichkeit ist als Ausgangsstoff für chemische Prozesse und außerdem darf es entsprechend der DIN EN 228 dem Ottokraftstoff zugemischt werden.

Iso-Butanol kann biotechnisch und chemisch gewonnen werden. Die primär genutzte petrochemische Herstellung erfolgt durch die Hydroformylierung von Propen zu 2-Methylpropanal und anschließender Hydrierung zu iso-Butanol. Im Gegensatz zur Produktion von n-Butanol mit Bakterien wird iso-Butanol mittels gentechnisch veränderter Hefekulturen (synthetische Biologie) biotechnisch produziert. Die Herstellung erfolgt in der Regel fermentativ nach dem gleichen Produktionsschema wie bei n-Butanol, jedoch fallen weder Ethanol noch Aceton an. [Sahm 2013, Butalco 2009]

Bisher existieren nur wenige Untersuchungen zur Oxidation von iso-Butanol [Frassoldati 2012, Merchant 2013, Sarathy 2012]. Bekannt ist aber, dass die iso-Butenyl-Radikale ( $C_4H_9$ ) für die Rußbildung bei der Verbrennung von iso-Butanol von signifikanter Bedeutung sind. Diese können mit Vinyl-, Ethyl-Radikalen oder Ethen zu den Rußvorläufern Benzol, Toluol und Cyclopentadien reagieren. Des Weiteren können Rekombinationsprozesse die Bildung von Aromaten bewirken. [Merchant 2013]

Die unterschiedlichen Molekülstrukturen von n-Butanol und iso-Butanol wirken sich direkt auf die Verbrennungsreaktionen aus, was anhand der jeweiligen Bindungsenergien der Moleküle erklärt werden kann (siehe Abbildung 2.9). Beim unverzweigten n-Butanol kann an fünf Zentren Wasserstoff abgespalten werden, beim verzweigten iso-Butanol nur an vier, wodurch unterschiedliche Startreaktionen ablaufen und verschiedene Spezies entstehen, welchen eine große Bedeutung für die unterschiedliche Rußbildung zugeschrieben wird. Dieser Sachverhalt wurde von Camacho et al. [Camacho 213] detailliert in

laminaren, unterstöchiometrischen, vorgemischten n-Butanol- und iso-Butanol-Flammen untersucht. Als Ergebnis wurde gezeigt, dass die Rußbildung in der iso-Butanol-Flamme stärker ist als in der n-Butanol-Flamme.

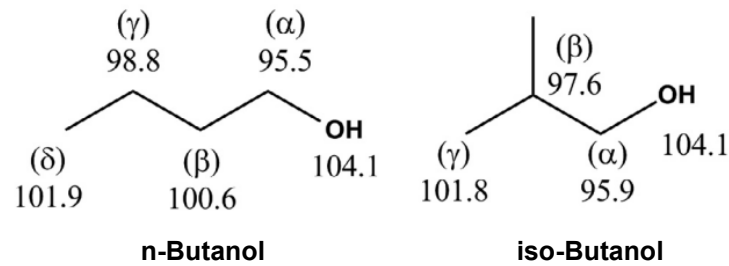


Abbildung 2.9: C-H-Bindungsenergien [kcal/mol] für n-Butanol und iso-Butanol [Sarathy 2012]

## Toluol

Alternative Bezeichnungen für Toluol sind Methylbenzol, Retinaphta, Anisen, Toluol und Phenylmethan (CAS-Nummer 108-88-3) [GESTIS 2016]. Toluol ist Bestandteil von Diesel, Kerosin, Benzin und Referenzkraftstoffen mit Aromatenanteil, diese werden *toluene reference fuels* (TRF) genannt. Sie bestehen aus iso-Oktan, n-Heptan sowie Toluol. Der aromatische Kohlenwasserstoff ist der einfachste Vertreter der Alkylbenzole. Das bedeutet, dass ein, an die Ringstruktur des Benzols gebundenes Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe substituiert wurde. [GESTIS 2016]

Toluol besitzt von allen untersuchten Brennstoffen die höchste Dichte, Zündtemperatur und Oktanzahl sowie den größten Kohlenstoffanteil. Aufgrund der Molekülstruktur ist es thermisch sehr stabil, sodass die Zündtemperatur mindestens 100 K über der der anderen Stoffe und Gemische liegt. Die hohe thermische Beständigkeit wirkt sich allerdings negativ auf die Partikelemissionen bei der motorischen Verbrennung aus. [Eichsleder 2008, GESTIS 2016]

Zur Erhöhung der Oktanzahl wird Toluol Ottokraftstoffen und Kerosin beigemischt. [Eichsleder 2008]. Des Weiteren wird es aufgrund seiner guten Mischbarkeit als Lösungsmittel für Lacke, Kleber, Gummi und Fette verwendet. Vielfach ersetzt Toluol das krebserregende Benzol. Aus der Grundchemikalie werden viele aromatische Verbindungen wie der Sprengstoff Trinitrotoluol, Benzol, Phenol, Benzoesäure, Caprolactam (Ausgangsstoff zur Herstellung von Polyamid 6) und der Süßstoff Saccharin hergestellt. [VdL 2006, Oetzel 2016]

Toluol wird heutzutage hauptsächlich aus Erdöl produziert. Die Aromatengewinnung erfolgt in Raffinerien durch die Veredelungsschritte Destillation, Pyrolyse, Cracken und/oder Reformieren vorwiegend aus Reformat-, Pyrolysebenzin und Kokereibenzol. Entsteht Toluol in einem Gemisch mit weiteren Produkten, kann dieses durch thermische Trennverfahren, z. B. Extraktion oder Destillation, abgeschieden werden. [Arpe 2007, Franck 1987]

Insbesondere für die Simulation von Verbrennungsreaktionen von Diesel-, Otto- sowie TRF-Kraftstoffen ist ein umfangreiches Verständnis der Oxidationsreaktionen von

Toluol zwingend notwendig. Entsprechende Reaktionsmechanismen wurden beispielsweise von Blanquart et al. [Blanquart 2009], Li et al. [Li 2011], Mehl et al. [Mehl 2011] und An et al. [An 2015] entwickelt. Hauptreaktionspfad bei der Verbrennung von Toluol in unterstöchiometrischen, vorgemischten Flammen ist die Bildung des Benzyl-Radikals ( $C_6H_5CH_2$ ). Die Ursache dafür ist die niedrige Bindungsenergie der C-H-Bindung innerhalb der Methylgruppe. Diese ist geringer als die der anderen C-C- oder C-H-Bindungen im Toluolmolekül. Die Wasserstoffabstraktion von der Methylgruppe ist rund zehnmal schneller als von anderen Bindungen. Die Benzyl-Radikale reagieren weiter zu Fulven ( $C_7H_6$ ) und anschließend zum Cyclopentadienyl-Radikal ( $C_5H_5$ ) und Ethin ( $C_2H_2$ ) [Detilleux 2011, Li 2011, Blanquart 2009]. Li et al. [Li 2010] untersuchten brennstoffreiche, vorgemischte Flachflammen bei einem konstanten C/O-Verhältnis von 0,68. Die Ergebnisse zeigen, dass die Rußbildung von Aromaten, bestehend aus nur einem Benzol-Ring, von der Struktur der gebundenen Seitenkette abhängig ist, da diese zusätzliche Reaktionspfade ermöglichen und somit die Rußbildung deutlich beeinflussen können.

Bei der Verbrennung eines Gemisches aus Toluol und aliphatischen, kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen, wie z. B. Isooktan, treten zwischen den Verbrennungsreaktionen der beteiligten Stoffe Synergien auf. Dies gilt insbesondere für die Rußbildung. Choi et al. [Choi 2011] und Raj et al. [Raj 2012] beschreiben diesen Effekt beispielsweise für die Bildung des Rußvorläufers Benzol (A1). Diese ist abhängig von der Konzentration der Wasserstoffradikale, welche mit steigendem Toluolanteil sinkt. In Abbildung 2.10 ist der Zusammenhang zwischen der sinkenden Anzahl der Wasserstoffradikale bei steigendem Anteil des Toluols dargestellt. Synergieeffekte bestehen weiterhin bei der Bildung von Naphthalen, welches aus Reaktionen von mono- und dizyklischen Aromaten mit Wasserstoff, Methan, Propadien und Wasser entstehen kann. [Choi 2011, Raj 2012]

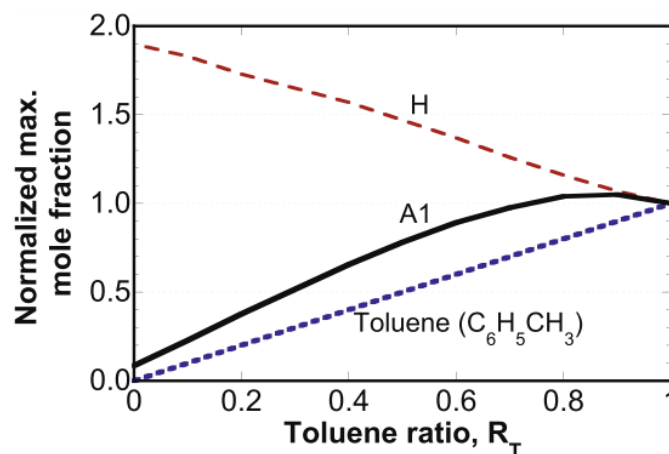


Abbildung 2.10: Synergieeffekt bei der Benzolbildung (A1) in einer Isooktan/Toluol-Diffusionsflamme [Raj 2012]

Ganz allgemein kann zusammengefasst werden, dass bei der Verbrennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, die Zwischenprodukte bereits aromatische Strukturen aufweisen, sodass die Prozesse der Ringbildung übersprungen werden können.

### 3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird anfangs der, für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modellbrenner vorgestellt. Im Anschluss daran wird der Versuchsstand mit seinen Besonderheiten beschrieben. Die Erläuterung der Rußmess-techniken SMPS und TEM erfolgt im nächsten Abschnitt. Dabei werden neben der Funktionsweise der Geräte beispielsweise auch die entsprechenden Probenahmesysteme beschrieben. Für die Messung der Rußpartikelgrößenverteilungen mittels SMPS erfolgt eine detaillierte Beschreibung der wichtigsten gemessenen Größen, deren Messgenauigkeiten und die Erläuterung der Messwerteauswertung. Darauf folgend werden die wichtigsten Methoden zur Messung gasförmiger Flammenspezies vorgestellt und die verwendete Methode der Gaschromatographie im Detail beschrieben. Dabei wird die Funktionsweise des Gerätes, das Probenahmesystem und der Einfluss dessen auf die Flamme beschrieben und eine ausführliche Fehleranalyse durchgeführt. Die Temperaturmessung in den Flammen erfolgt mit Thermoelementen, deren Besonderheiten, vor allem hinsichtlich der Korrektur der Strahlungsverluste, im weiteren Verlauf des Kapitels dargestellt werden. Im letzten Teil werden die optischen Messmethoden vorgestellt, mit welchen einerseits die OH\*- und CH\*-Radikale in der Flammen und andererseits das Rußleuchten detektiert wurde.

#### 3.1 Modellbrenner

Der verwendete Modellbrenner ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

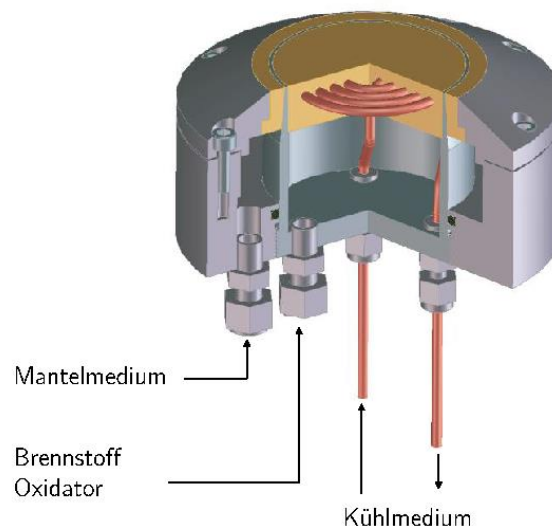


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Flachflammenbrenners in Form eines McKenna-Brenners der Firma Holthuis & Associates [Holthuis 2014]

Es handelt sich um einen kommerziellen McKenna-Brenner der Firma Holthuis & Associates [Holthuis 2014], der im Wesentlichen aus einer porösen, gesinterten, wassergekühlten Bronzeplatte (Durchmesser 60 mm) besteht. Der Brenner besitzt eine Vorkammer, in welche auf der Unterseite das bereits vermischte Frischgas eingeleitet

wird. Die Oberseite besteht aus einer Sintermetallplatte aus Bronze, in die ein Kupferröhrchen mit 1 mm Durchmesser spiralförmig eingelassen ist, durch welches das Kühlmedium gefördert wird. Durch diesen Aufbau kann die Temperatur auf der Oberfläche der Sintermetallplatte gleichmäßig auf einer gewünschten Temperatur gehalten werden. Im Flachflammenbrenner kann entweder durch Kapselung des Brenners oder durch Nutzung einer inerten Mantelströmung der Partikelbildungsprozess bei unterstöchiometrischer Verbrennung (Äquivalenzverhältnis  $\phi > 1$ ) isoliert betrachtet werden, da kein zusätzlicher Sauerstoff aus der Umgebung zur Partikeloxidation beiträgt. Des Weiteren ist die Flachflammengeometrie für die Modellvalidierung bestens geeignet, da im zentralen Bereich des Flachflammenbrenners von einer nahezu eindimensionalen Flamme ausgegangen werden kann. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde eine inerte Mantelströmung gewählt. Ein äußerer, konzentrischer Ring ermöglicht die Verwendung einer solchen inerten Mantelströmung, um die Flamme von der Umgebungsluft zu isolieren und damit die Oxidation der Rußpartikel zu verhindern. Um die teilweise instabilen unterstöchiometrischen Flammen zu stabilisieren, wurde eine Platte aus Edelstahl 40 mm über der Brennerplatte angebracht.

McKenna-Brenner werden in der Verbrennungstechnik aufgrund des nahezu eindimensionalen Strömungs- und somit Temperaturprofils im Zentrum vorwiegend zur Kalibrierung optischer Messtechniken [z. B. Vestin 2005, Rausch 2012, Sutton 2006] und als Modellbrenner für Rußuntersuchungen verwendet [z. B. Zhao 2003\_1, Öktem 2005, Sirignano 2013, Migliorini 2008]. Grundlegende Eigenschaften des Brenners werden in [Kastelis 2008] erläutert. Migliorini et al. [Migliorini 2008] verglichen die radialen Rußvolumenprofile von zwei McKenna-Brennern mit unterschiedlichen Materialien der Brennerplatte, Bronze und Edelstahl, miteinander und es zeigte sich, dass die Absolutwerte und die Standardabweichungen der Rußvolumenanteile große Unterschiede aufweisen. Da die Rußbildung eng an die Flammentemperatur und diese wiederum an die lokalen Strömungsverhältnisse gekoppelt ist, lässt sich aus den Ergebnissen schlussfolgern, dass das Geschwindigkeitsprofil sehr stark vom Material und der Qualität der Brennerplatte abhängt. Um sicher zu stellen, dass das Strömungsprofil des verwendeten McKenna-Brenners annähernd gleichmäßig ist, wurde dieses mittels Hitzdrahtanemometrie in einer Luftströmung vermessen. Die besser geeigneten laseroptischen Methoden konnten nicht genutzt werden, da hierfür die Verwendung von Tracern (Partikel) notwendig ist, welche die gesinterte Brennerplatte verstopfen würden.

Für die Untersuchungen wurde ein eindimensionaler Sensor vom Typ 55P16 von der Firma *Dantec* verwendet und es wurde mit der Methode der *Constant Temperature Anemometry (CTA)* gearbeitet. Der Sensor ist in einer entsprechenden Halterung starr eingebaut. Der Brenner ist jedoch auf einem Traversensystem installiert, wodurch eine vertikale und horizontale Verschiebung möglich ist und somit eindimensionale Geschwindigkeitsprofile sowohl in radialer als auch axialer Richtung aufgenommen werden können. Die laminare Strömung wurde mit Luft bei Umgebungstemperatur und –druck durch einen thermischen Massedurchflussregler (Messbereich bis 100 l (i. N.)/min) realisiert. Die radialen Geschwindigkeitsprofile wurden in einer Höhe über der Brennerplatte von 10 mm

gemessen. Aufgrund dessen, dass für den benötigten Geschwindigkeitsbereich von bis zu 20 cm/s keine geeignete Kalibriereinrichtung zur Verfügung stand, sind in Abbildung 3.2 die gemessenen Rohsignale in Form von Spannungen über der radialen Position der Brennerplatte für drei eingestellte Kaltgasgeschwindigkeiten, 5 cm/s, 10 cm/s und 20 cm/s, dargestellt. Der McKenna-Brenner ist laut Herstellerangaben für Kaltgasgeschwindigkeiten von 10 cm/s optimal ausgelegt [Holthuis 2014], was auch an dem annähernd flachen radialen Strömungsprofil in der Abbildung erkennbar ist. Für geringere Kaltgasgeschwindigkeiten, wie z. B. 5 cm/s, wird das Profil sogar noch flacher, was dafür spricht, dass der Brenner auch für solche Kaltgasgeschwindigkeiten geeignet ist. Nur an den Außenseiten der Profile, im Bereich  $-27 \text{ mm} < r < 27 \text{ mm}$ , ergeben sich starke Gradienten. Anhand des radialen Strömungsprofils bei einer Kaltgasgeschwindigkeit von 20 cm/s zeigt sich, dass dieses nicht mehr flach ist, sondern eher wellig. Der Flachflammenbrenner wird demzufolge in den folgenden Untersuchungen für Kaltgasgeschwindigkeiten im Bereich von 5 cm/s bis 10 cm/s verwendet.

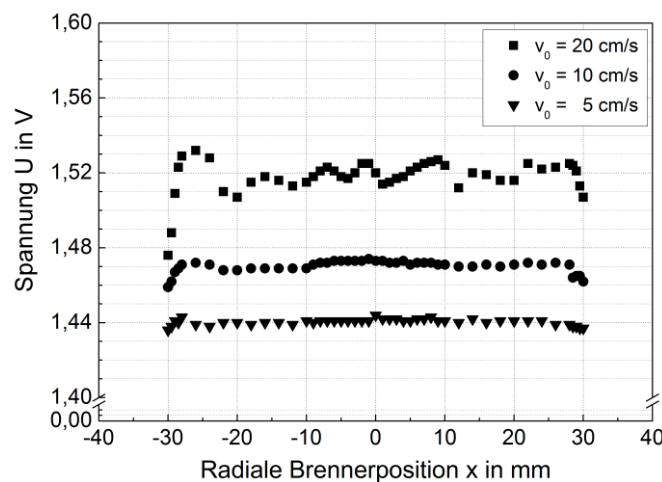


Abbildung 3.2: Radiale Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten 10 mm über der Brennerplatte für drei Kaltgasgeschwindigkeiten, 5 cm/s, 10 cm/s und 20 cm/s (Rohsignal der Hitzdrahtanemometrie)

Es wurden außerdem radiale Temperaturprofile in zwei Flammenhöhen einer Ethen/Sauerstoff/Argon-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von 2,07 und einer Kaltgasgeschwindigkeit von 8,26 cm/s gemessen und strahlungskorrigiert (siehe Kapitel 3.5), welche in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Die Messfehler für die maximalen Temperaturen liegen bei  $\pm 80 \text{ K}$ . Aufgrund des Strahlungswärmetransports aus der heißen Flamme an die kalte Umgebung, welche vor allem durch die Wärmestrahlung der Rußpartikel hervorgerufen werden, sinken die Flammentemperaturen am Rand der Brennerplatte sehr stark ab. Da es sich bei der rußenden Flamme um ein optisch dichtes Medium handelt, kommt es in dieser zu einer Wechselwirkung des Strahlungswärmetransportes der Rußpartikel untereinander, sodass es einen Rücktransport hin zum Zentrum der Flamme gibt. Mit größerem radialem Abstand von der Brennerachse verändert sich dieser, wodurch die Flammentemperaturen auch schon im Bereich  $5 \text{ mm} < r < 25 \text{ mm}$  leicht absinken. Es ist jedoch erkennbar, dass im Bereich  $0 \text{ mm} < r < 5 \text{ mm}$  von einer flachen Flamme mit eindimensionalem Temperaturprofil ausgegangen werden kann. Alle Messungen im Rahmen



dieser Arbeit wurden deshalb nur im Zentrum der Brennerplatte in verschiedenen Flammenhöhen durchgeführt.

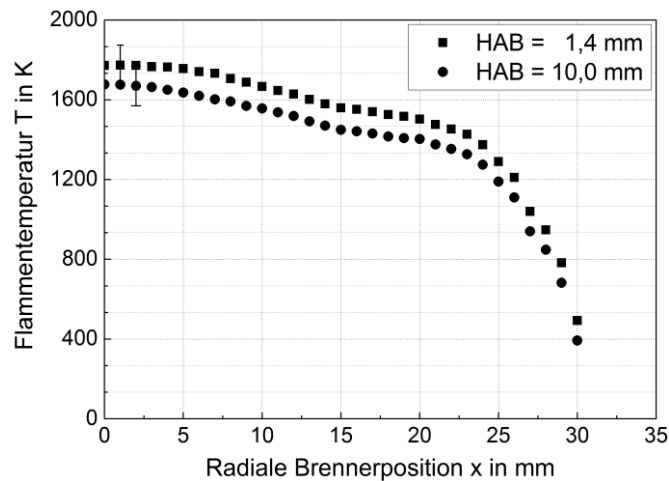


Abbildung 3.3: Strahlungskorrigierte radiale Temperaturprofile einer vorgemischten, laminaren Ethen-Flamme ( $\phi = 2,07$ ,  $v_0 = 8,26$  cm/s) für zwei verschiedene Flammenhöhen  $HAB = 1,4$  mm und  $HAB = 10$  mm

### 3.2 Versuchsstand

Um die experimentellen Untersuchungen bezüglich der Rußbildung bei der Verbrennung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen zu ermöglichen, wurde ein geeigneter Versuchsstand aufgebaut, welcher neben einem Modellbrenner, den diversen Probenahmesystemen und der entsprechenden Messtechniken auch Einrichtungen zur genauen und reproduzierbaren Bereitstellung, Dosierung und Konditionierung der jeweiligen Brennstoffe beinhaltet. Abbildung 3.4 zeigt das Fließbild des Versuchsstandes, welcher im Folgenden im Detail beschrieben wird.

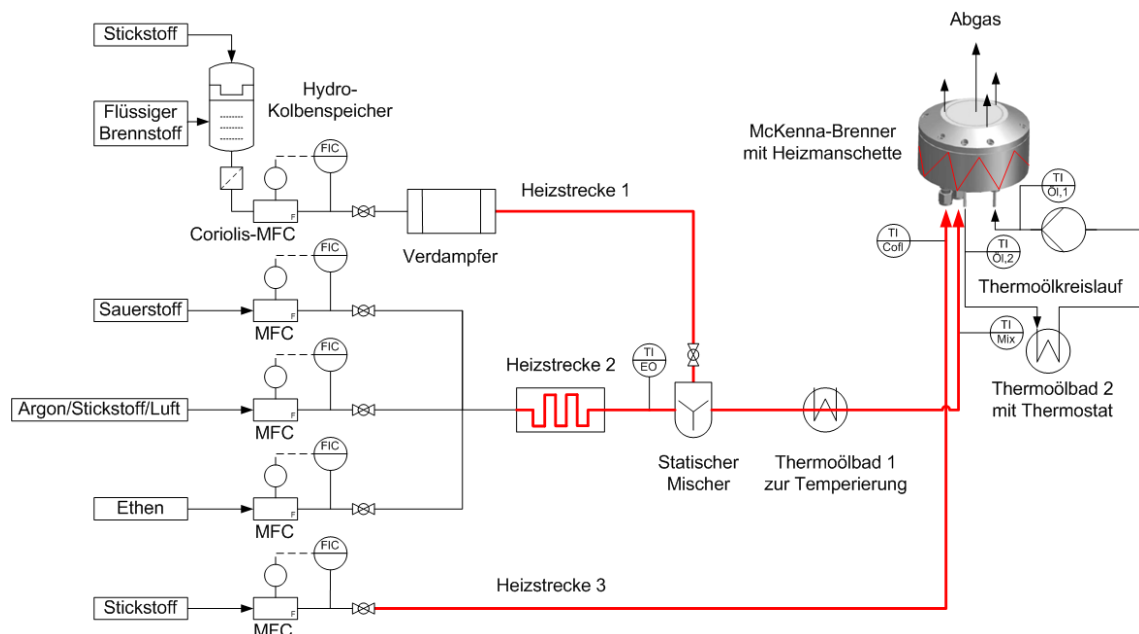


Abbildung 3.4: Fließbild des Versuchsstandes für den Betrieb mit gasförmigen und flüssigen Brennstoffen

Herzstück des Versuchsstandes war der eben beschriebene Modellbrenner, an dem alle Untersuchungen im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurden. Ziel war es mithilfe des Brenners Temperatur- und Speziesprofile und Rußpartikelgrößenverteilungen in verschiedenen Höhen der untersuchten laminaren, stationären, vorgemischten Flammen zu messen. Zu diesem Zweck wurde der Brenner auf einem Traversensystem der Firma *Oriental Motor GmbH* installiert, wodurch eine vertikale (*Modell EZS6E010M-K*) und horizontale (*Modell EZS6E010-K*) Verschiebung des Brenners mit einer Positioniergenauigkeit von weniger als 0,02 mm möglich war.

Um die Überhitzung und somit die Zerstörung der aus Bronze gesinterten Brennerplatte zu verhindern, wurde diese gekühlt. Für die Untersuchungen mit gasförmigen Brennstoffen konnte die Kühlung der Brennerplatte noch konventionell mit Wasser realisiert werden, für den Betrieb mit flüssigen Brennstoffen war es notwendig, den Kühlkreislauf auf Thermoöl (*Wacker AP 200 Siliconöl*) umzustellen, da Plattentemperaturen um den Siedepunkt von Wasser (373 K) erreicht werden könnten. Die Konditionierung des Thermoöls, welches mittels einer Mikrozahnringspumpe der Firma *HNP Mikrosysteme* des Typs *mzr-7205* gefördert wurde, passierte dabei über ein Thermoölbad mit Kältethermostat der Firma *LAUDA* des Typs *Proline RP 845*. Die Vorlauftemperatur des Thermoöls wurde so eingestellt, dass die Rücklauftemperatur des Öls direkt am Auslass der Kupferspirale am Brenner circa der Vorwärmtemperatur des Brennstoff/Oxidator-Gemisches entsprach, also im Bereich 353 K bis 363 K. Außerdem musste beachtet werden, dass die Temperaturen im Brenner einen Wert von 393 K nicht überschreiten, damit die verwendeten Brennerdichtungen nicht beschädigt werden.

In den Versuchsstand wurden thermische Massedurchflussregler der Firma *Bronkhorst* zur Dosierung aller Gase (Brenngas  $C_2H_4$ , Inertgas Ar oder  $N_2$ , Mantelströmung  $N_2$ , Oxidator  $O_2$ , Verdünnungsmedium  $N_2$ ) und für die flüssigen Brennstoffe Coriolis-Massedurchflussregler der Firma *Bronkhorst* integriert (siehe Anhang A.2). Coriolis-Massedurchflussregler benötigen einen Vordruck von 6 bar<sub>abs</sub>. Um diesen Druck zu erreichen, wurde ein Kolbenspeicher der Firma *HYDAC* angeschafft. Dieser hat den Vorteil, dass Gas und Flüssigkeit räumlich voneinander getrennt sind und sich somit das Gas bei der Druckbeaufschlagung nicht in der Flüssigkeit lösen kann, was später zu Instabilitäten bei der Verdampfung und somit bei der Verbrennung der flüssigen Brennstoffe führen würde. Die flüssigen Brennstoffgemische bestehend aus zwei oder drei der Komponenten Isooktan, Ethanol, Butanol und Toluol wurden hergestellt, indem die Einzelkomponenten mit Hilfe einer justierten Präzisionswaage (Genauigkeitsklasse F1) abgewogen und anschließend im gewünschten Verhältnis gemischt wurden. Die Reinheiten aller verwendeter Gase und Flüssigkeiten sind im Anhang A.1 aufgeführt.

Die flüssigen Brennstoffe wurden in einem Direktverdampfer der Firma *aDrop* aus der Baureihe *aSTEAM* vollständig verdampft (maximale Austrittstemperatur des Dampfes 523 K). Um die Kondensation des Brennstoffdampfes vor der Mischung mit dem Oxidator zu vermeiden, wurde die Transportstrecke mittels eines Heizschlauches *Serie H300 DN4* (240 W) der Firma *hillesheim* auf 423 K beheizt (Heizstrecke 1). Der dampfförmige Brennstoff wurde in einem speziell entworfenen, beheizten, statischen Mischer mit dem Oxida-

torstrom, welcher vorher über die Heizstrecke 2 mittels einer HS-Heizschnur (200 W) und einem entsprechenden *HT-42* Temperaturregler der Firma *hillesheim* auf 483 K vorgewärmt wurde, gemischt. Nach dem Mischer war die Transportstrecke des Brennstoff/Oxidator-Gemisches mit einem weiteren Heizband versehen. Anschließend wurde das Brennstoff/Oxidator-Gemisch durch das Passieren einer Spirale, welche in einem Badthermostat (Temperierflüssigkeit *TF 250*) der Firma *GK Sondermaschinenbau* lag, auf die gewünschte Vorwärmtemperatur gebracht. Von dort aus wurde es direkt über einen gedämmten Schlauch dem Flachflammenbrenner zugeführt. Um die Kondensation des Brennstoffes im Brenner zu verhindern, wurde dieser einerseits von außen durch eine Heizmanschette *Typ HFH* (150 W) und einem entsprechenden *HT-42* Temperaturregler der Firma *hillesheim* beheizt ( $T = 353\text{ K}$ ) und andererseits wurde die inerte Mantelströmung ( $\text{N}_2$ ) ebenfalls vor dem Eintritt in den Brenner über eine beheizte Rohrleitung (*HBQ*-Heizband (700 W) und entsprechender *HT-42* Temperaturregler der Firma *hillesheim*) auf 353 K vorgewärmt. Ziel war es, eine homogene Temperaturverteilung im Brenner zu erreichen, die annähernd der Temperatur des vorgewärmten Brennstoff/Oxidator-Gemisches entspricht. Die Vorwärmtemperatur des Brennstoff/Oxidator-Gemisches lag bei den Untersuchungen mit flüssigen Brennstoffen im Bereich 353 K bis 363 K. Alle Thermoelemente, die zur Messung der Temperaturen und zur Regelung der Heizbänder genutzt wurden, waren Mantelthermoelemente vom Typ K ( $\varnothing 1,5\text{ mm}$ ). Um Überhitzungen vorzubeugen, wurden während des Aufheizvorgangs die Brennstoff-, Oxidator- und CoFlow-Leitungen mit Luft bzw. Stickstoff und der Thermoölkreislauf des Brenners mit Thermoöl durchströmt.

Nachdem nach circa 30 min alle Zieltemperaturen erreicht waren, wurden Oxidator- und Brennstoffstrom mittels der MFCs so eingestellt, dass eine stabile Flamme entsteht. Das Gemisch wurde anschließend mit einer externen Zündquelle gezündet. Die jeweiligen Messungen wurden gestartet, sobald die Flamme und alle Temperaturen im Versuchsstand hinreichend stationär waren.

Beim Betrieb mit gasförmigen Brennstoffen konnte auf die aufwendige Konditionierung der Edukte, der Transportstrecken und des Brenners verzichtet werden. Brennstoff, Oxidator und Inertgas wurden nach der Dosierung durch die jeweiligen Massedurchflussregler miteinander gemischt und anschließend direkt in den Brenner geleitet.

Die Steuerung des kompletten Versuchsstandes erfolgte unter Nutzung des Softwarepakets *LAB VIEW* der Firma *National Instruments*, durch welches parallel die Protokollierung sämtlicher prozessrelevanter Daten geschah. Die Abgase des Brenners wurden über ein Abzugssystem abtransportiert.

Die Details zur Berechnung der Betriebsbedingungen und die entsprechende Messunsicherheitsberechnung sind im Anhang A.6 zu finden.

### 3.3 Rußmesstechniken

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die bekanntesten Rußmesstechniken gegeben und im Anschluss Details zur SMPS-Messtechnik erläutert. Neben dem Funktionsprinzip des Gerätes wird u. a. das verwendete Probenahmesystem beschrieben und eine ausführliche Fehlerrechnung im Anhang dargelegt. Im letzten Unterkapitel wird die Transmissionselektronenmikroskopie näher erklärt.

Rußmesstechniken werden in laseroptische und probenbasierte Messverfahren eingeteilt und dienen dazu die Rußbildung in Modellflammen und praktischen Verbrennungssystemen zu untersuchen. Um immer mehr Details zu den Bildungspfaden und Eigenschaften des Rußes zu erfahren, werden modernste Diagnosewerkzeuge und Messtechniken entwickelt und die Verbesserung bereits bestehender Systeme und Techniken vorangetrieben. Neben dem Verständnis für Prozesse wie Partikelwachstum und –alterung ist vor allem die Bildung der ersten Rußkeime Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Die Entstehung der kleinsten Partikel, deren Morphologie und die Rolle von PAK als gasförmige Rußvorläufer ist bis heute noch nicht komplett erforscht.

Tabelle 3.1: Überblick über ausgewählte Rußmessmethoden

Methode	Probenahme	Gemessene Größen	Literatur
<b>DMA (Differential Mobility Analysis)</b>	Aerosolproben werden in-situ aus der Flamme entnommen	Rußpartikelgrößenverteilungen	[z. B. Zhao 2003_1]
<b>TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)</b>	Ex-situ Analyse des Rußes entnommen aus der Flamme oder durch Abscheiden auf Filtern, Wänden etc.	2D-Abbildung der Rußpartikelmikrostruktur, Rußpartikelgrößenverteilungen	[z. B. Ökten 2005]
<b>AFM (Atomic Force Microscopy)</b>	Ex-situ Analyse des Rußes entnommen aus der Flamme oder durch Abscheiden auf Filtern, Wänden etc.	3D-Abbildung der Rußpartikelmikrostruktur	[z. B. Barone 2003]
<b>FT-IR (Fourier Transformation Infrarot)-Analyse</b>	Ex-situ Analyse des Rußes entnommen aus der Flamme oder durch Abscheiden auf Filtern, Wänden etc.	Chemische Struktur und Morphologie von Ruß und Rußvorläufern, funktionelle Gruppen	[z. B. Cain 2010]
<b>Elementaranalyse</b>	Ex-situ Analyse des Rußes entnommen aus der Flamme oder durch Abscheiden auf Filtern, Wänden etc.	Elementarzusammensetzung des Rußes (C/H-Verhältnis)	[z. B. Santamaria 2010]
<b>Light extinction</b>	In-situ Messung ohne Probenahme	Rußvolumenbruch in stabilen Flammen	[z. B. Migliorini 2011]
<b>LII (Laser-induced incandescence)</b>	In-situ Messung ohne Probenahme	Zeit- oder orts aufgelöste Messung von Rußvolumenbruch und mittlerem Partikeldurchmesser	[z. B. Shaddix 1996]

Eine Auswahl der wichtigsten Diagnoseverfahren zur Untersuchung von Rußpartikeln ist in Tabelle 3.1 gezeigt, wobei jeweils aussagekräftige Literaturquellen zu den einzelnen Verfahren angegeben sind. [D'Anna 2009, Desgroux 2013, Wang 2009] liefern sehr gute zusammenfassende Überblicksarbeiten zu den verschiedenen Messtechniken.

Ein wichtiger Vorteil der probenbasierten gegenüber den optischen Messverfahren ist, dass die aus der Flamme entnommene Rußprobe mit Hilfe unterschiedlicher experimenteller Auswerteverfahren hinsichtlich verschiedener Eigenschaften untersucht werden kann und die Sensitivität höher ist. Die in dieser Arbeit verwendete SMPS-Messmethode, welche auf einer differentiellen Mobilitätsanalyse (engl. *Differential Mobility Analysis*, DMA) beruht, dient zur Bestimmung von Rußpartikelgrößenverteilungen. Sie beinhaltet die Isolierung der Rußprobe, die Unterscheidung der Partikel entsprechend ihrer Größe und das Zuordnen der Partikel in ein bestimmtes Größenintervall. Die Herausforderung bei diesen invasiven Messmethoden ist, die zu untersuchende Probe so direkt aus der Flamme zu entnehmen, dass die Reaktionen in der Flamme minimal beeinflusst werden und die Probe in ihrem ursprünglichen Zustand erhalten bleibt. Dahingegen wird bei der Verwendung optischer Messmethoden die Flamme nur minimal beeinflusst und diese Methoden können ein hohes räumliches und zeitliches Auflösungsvermögen aufweisen.

Kritisch zu betrachten ist jedoch, dass bei den meisten optischen Messmethoden zusätzliche Informationen über den Zustand des Messpunkts benötigt werden, welche bei reaktiven Strömungen meistens nicht vorliegen, sodass viele Annahmen getroffen werden müssen. Mit dem SMPS werden diskrete Einzelpartikel direkt gemessen und daraus die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Im Gegensatz dazu liefern optische Messtechniken nur gemittelte Werte und es kann nur auf die Momente, wie z. B. Gesamtrußvolumenbruch und mittlerer Partikeldurchmesser, zurückgegriffen werden, um die Verteilung zu erzeugen.

### 3.3.1 Scanning Mobility Particle Sizer

#### Funktionsweise des Scanning Mobility Particle Sizers

Zur Messung der Rußpartikelgrößenverteilungen (RPGV, engl. *Soot Particle Size Distribution*, SPSPD) in Modellflammen wurde ein *Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)* der Firma *TSI GmbH* verwendet. Das System vermisst Aerosole mit Partikelanzahlkonzentrationen von bis zu  $10^7 \text{ \#/cm}^3$  und besitzt einen definierten Messbereich für den Partikeldurchmesser von 2 nm bis 1000 nm. Die Partikelgrößenverteilungen werden mit einer Auflösungsgenauigkeit von bis zu 64 Kanälen über eine spezielle Software ausgegeben. In Abbildung 3.5 ist der grundsätzliche Aufbau des SMPS schematisch dargestellt.

Das SMPS besteht aus dem *Electrostatic Classifier (EC) mit Differential Mobility Analyzer (DMA)* und dem *Condensation Particle Counter (CPC)*. Im Folgenden wird die prinzipielle Funktionsweise des SMPS entlang des vom Aerosol zurückgelegten Weges erläutert.

Die verdünnte und auf Raumtemperatur abgekühlte Aerosolprobe gelangt vom Probenahmesystem (siehe Abbildung) zum *Impactor*, welcher sowohl zur Entfernung sehr

großer Partikel als auch als Durchflussmesser dient. Partikel, deren Durchmesser größer als der so genannte Cut-Point-Diameter ist, prallen aufgrund ihrer großen Trägheit an einer Umlenkung im 90°-Winkel auf die Impaktorplatte. Die kleineren Partikel folgen dem Gasstrom in den Klassierer.

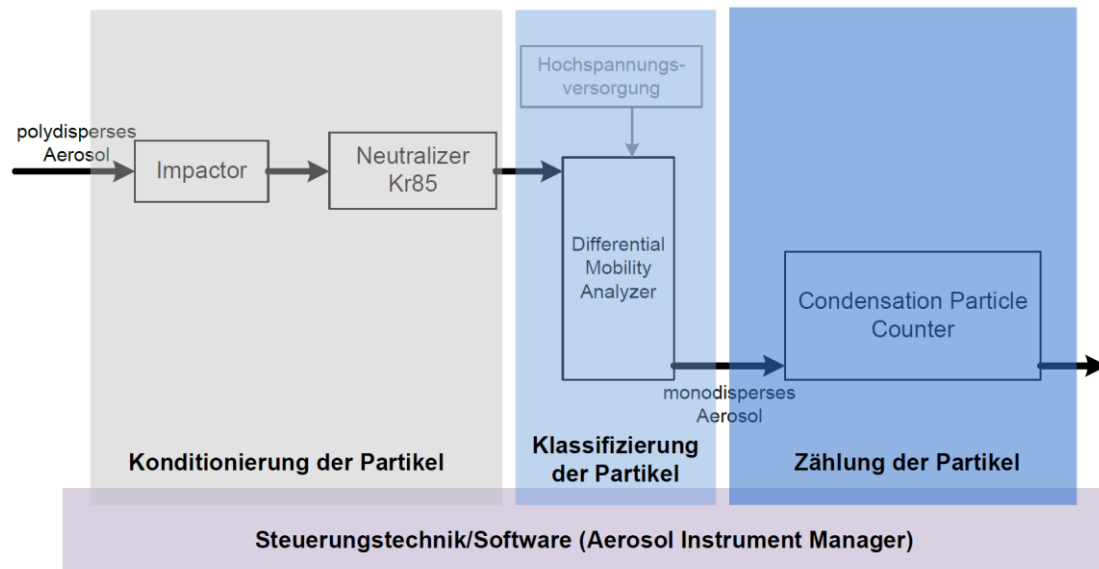


Abbildung 3.5: Schematisches Fließbild des SMPS

Die Hauptbestandteile des EC sind eine radioaktive Krypton 85-Quelle und ein Differential Mobility Analyzer. Er hat die Aufgabe, ein monodisperses Aerosol bekannter Partikelgröße von dem polydispersen Aerosol zu extrahieren. Zuerst werden die Rußpartikel mit Hilfe der Kr85-Quelle neutralisiert und erhalten dabei in Abhängigkeit ihrer Größe eine definierte Ladungsverteilung entsprechend der *Gleichgewichtsverteilung nach Boltzmann* [Hinds 1999]. Das umgebende Gas wird infolge der radioaktiven Strahlung ionisiert und die entstandenen negativen und positiven Ionen besetzen durch Diffusion die Partikeloberfläche. Nach kurzer Zeit stellt sich eine bipolare Ladungsverteilung ein, welche aus positiven, negativen und elektrisch neutralen Partikeln besteht. [Wiedensohler 1988]

Basierend auf ihrer elektrischen Mobilität werden die aufgeladenen Partikel anschließend im DMA nach ihrem Durchmesser klassifiziert. Da zu erwarten war, dass in den zu untersuchenden Flammen vor allem sehr kleine Partikel ( $< 100$  nm) entstehen, wurde ein nano-DMA, welcher dafür ausgelegt ist Partikel im Durchmesserbereich von 2 nm bis 65 nm mit einer hohen Genauigkeit detektieren zu können, in das Messsystem integriert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Zähleffizienz des verwendeten CPCs für Partikel  $< 4$  nm geringer als 50% ist. In Abbildung 3.6 ist der Aufbau des nano-DMA schematisch dargestellt und in Abbildung 3.7 ist die Abhängigkeit der Zählleistung vom Partikeldurchmesser für das verwendete CPC-Gerät aufgetragen.

Der DMA besteht aus zwei konzentrischen Metallzylindern, welche einen Zwischenraum bilden, durch den das polydisperse Aerosol separat zur Mantelströmung (Schleierluft) hindurchströmt. Dabei umgibt die Aerosolströmung die Mantelströmung und beide laminaren Strömungen gelangen ungemischt zum unteren Teil des DMA. Der äußere Zy-

linder des DMA ist elektrisch geerdet und der innere besitzt eine hohe Spannung. Aufgrund des sich zwischen den Zylindern ergebenden elektrischen Feldes kommt es zur Bewegung der geladenen Partikel im Aerosol. Dies geschieht entsprechend der elektrischen Mobilität, der Fähigkeit eines geladenen Partikels ein elektrisches Feld zu durchqueren, und damit des äquivalenten Mobilitätsdurchmessers der Partikel und abhängig von der Geometrie der Zylinder und der Volumenströme durch die Mantelströmung. Nur Partikel mit einer bestimmten elektrischen Mobilität gelangen durch die innen liegende Öffnung am Ende des inneren Zylinders in Richtung des CPC, sodass sich ein monodisperses Aerosol bildet. Partikel, die zu klein sind, bleiben hängen und Partikel, die zu groß sind, verlassen den DMA über den Auslass der Schleierluft.

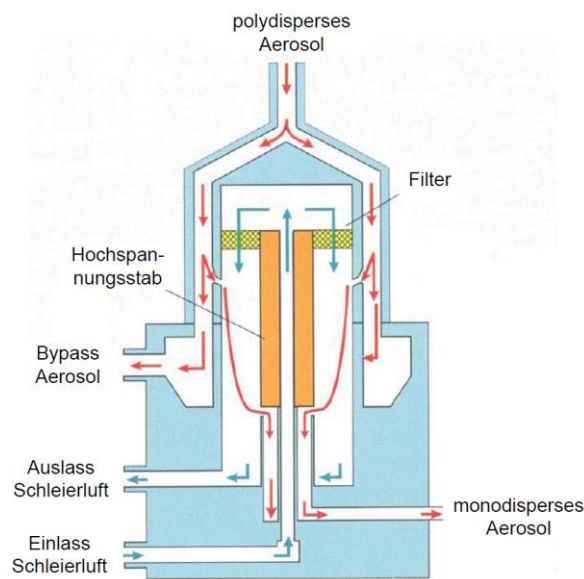


Abbildung 3.6: Schematisches Fließbild des nano-DMA

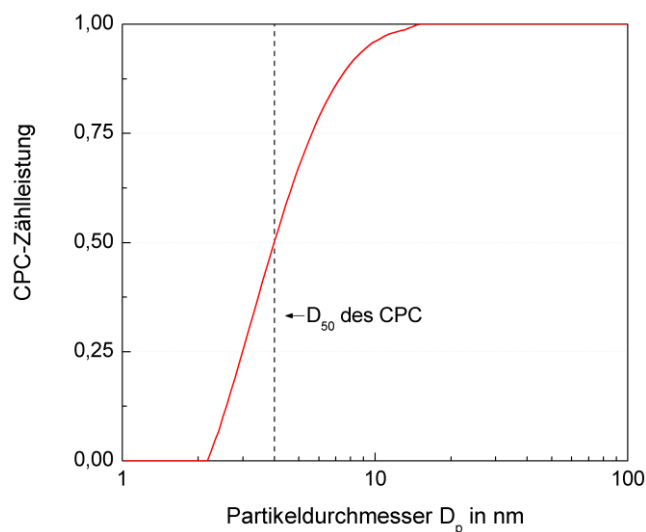


Abbildung 3.7: Zählleistung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser des TSI CPC Modell 3775

Der Äquivalenzdurchmesser eines Partikels bezeichnet denjenigen Durchmesser einer Kugel, welche die gleiche Mobilität wie das betrachtete unregelmäßig geformte Par-

tikel besitzt. Somit kann der DMA die Partikel anhand deren Mobilität nach ihrer Größe klassieren. Die Bandbreite der erfassbaren Partikelgrößen ist jedoch auch von den Betriebsbedingungen des Mobilitätsanalysators abhängig. Die Beziehung zwischen der Ladungsträgermobilität und den Parametern des DMA hat Knutson [Knutson 1975] mit folgender Gleichung beschrieben:

$$Z_p = \frac{Q_{Sh}}{2 \cdot \pi \cdot V \cdot L} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

mit

$Z_p$	elektrische Mobilität	$L$	Strecke zwischen Austrittsspalt und dem Einlass des polydispersen Aerosols
$Q_{Sh}$	Massenstrom der Schleierluft	$r_1$	innerer Radius des Ringspaltes
$V$	Mittelwert der Spannung des inneren Zylinders des DMA	$r_2$	äußerer Radius des Ringspaltes

Entsprechend des *Stoke'schen Gesetzes* kann die Widerstandskraft, die der Bewegung der Partikel durch das Gas entgegen wirkt, wie folgt definiert werden:

$$F = 3\pi\eta V D_p \quad \text{Gleichung 3.2}$$

mit  $V$  als Partikelgeschwindigkeit in Richtung des Diffusionsweges und  $D_p$  als Partikeldurchmesser. Durch Gleichsetzen der Kraft in einem elektrischen Feld und der Stoke'schen Widerstandskraft kann folgender Zusammenhang für die elektrische Mobilität eines geladenen Partikels unter Einbeziehung des Partikeldurchmessers aufgestellt werden:

$$Z_p = \frac{n \cdot e \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

mit

$n$	Anzahl der Ladungen eines Partikels	$\eta$	dynamische Viskosität des Trägergases im DMA
$e$	Elementarladung (1,6E-19 C)	$D_p$	Partikeldurchmesser
$C_c$	Cunningham Slip-Korrekturfaktor		

Diese Gleichung gilt allerdings nur für runde Partikel und nur im Kontinuumsbereich, d. h. die Knudsenzahl (siehe Gleichung 3.6) ist  $Kn \ll 1$ . In diesem Bereich gilt für Partikel in Strömungen die Annahme, dass die Geschwindigkeit zwischen Partikel und Gas an der Partikeloberfläche genau null ist. Die hier betrachteten Aerosolpartikel sind allerdings so klein, dass die Partikeldurchmesser in Regionen der mittleren freien Weglänge des Gases gelangen, in dem sie enthalten sind. Die mittlere freie Weglänge ist definiert als die durchschnittlich zurückgelegte Distanz eines Moleküls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen:



$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma_g^2 \cdot n} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

mit  $\sigma_g$  als Kollisionsdurchmesser der Moleküle und  $n$  als Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit.

Der Bereich mit einer Knudsenzahl  $Kn \gg 1$  wird freier molekularer Bereich genannt. Es kommt zu einem Schlupf (engl. *slip*) an der Partikeloberfläche. Dies bewirkt, dass die von Stokes ermittelte Widerstandskraft geringer ausfällt als durch die Haftbedingung vorhergesagt wird. Aus diesem Grund wird die *empirische Cunningham Slip-Korrektur* eingeführt, welche die Widerstandskraft in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der mittleren freien Weglänge des Gases korrigiert. Die allgemeine Form lautet wie folgt [Knudsen 1911]:

$$C_c = 1 + A_c \cdot Kn \quad \text{Gleichung 3.5}$$

Dabei ist  $A_c$  ein Proportionalitätsfaktor und die Knudsenzahl  $Kn$  das Verhältnis der mittleren freien Weglänge des Gases zum Durchmesser des Partikels:

$$Kn = \frac{2 \cdot \lambda}{D_p} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

Die allgemeine Gleichung für  $A_c$  lautet:

$$A_c = \alpha + \beta \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{Kn}\right) \quad \text{Gleichung 3.7}$$

Die Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  stammen aus experimentellen Untersuchungen, wurden für die vorliegende Arbeit aus [Allen 1982] entnommen und betragen  $\alpha = 1,170$ ;  $\beta = 0,525$  und  $\gamma = 0,390$ .

Für die, in der Arbeit untersuchten Partikeldurchmesser (2 nm bis 65 nm) wurde die Knudsenzahl berechnet und liegt im Bereich von circa 2 bis 70. In diesem Übergangsbereich ( $Kn > 1$ ) ist die Anwendung der geltenden Gleichungen für den freien molekularen Bereich jedoch immer noch zulässig.

Aus dem SMPS-Mobilitätsdurchmesser  $D_m$  kann der reale (physikalische) Durchmesser  $D_p$  auf Basis der *Nanopartikel-Transport-Theorie* von Li et al. [Li 2003, Li 2005] ermittelt werden. Somit werden die Effekte, welche auftreten, wenn die Partikelgröße sich nahe dem Bereich molekularer Dimensionen bewegt, berücksichtigt. Die empirischen Parameter, die für die Korrektur des Partikeldurchmessers benötigt werden, hängen von Partikelmateriale, Gasart und der Gastemperatur ab. Für Kohlenstoffpartikel und Luft bei Raumtemperatur ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen physikalischem Durchmesser  $D_p$  und Mobilitätsdurchmessers  $D_m$ :

$$\frac{D_p}{D_m} = \left(1,0721 - \frac{0,4925}{D_m}\right) \cdot \tanh(1,4566 + 0,010892 D_m) \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Die Gleichung 3.8 ist für den Bereich  $2 \text{ nm} < D_m < 100 \text{ nm}$  anwendbar und zeigt, dass für Primärpartikel der Mobilitätsdurchmesser nahe am realen Durchmesser liegt.

Das entstandene monodisperse Aerosol gelangt anschließend in den CPC, in welchem die Partikelkonzentration optisch bestimmt wird. Um die sehr kleinen Partikel detektieren zu können, müssen diese künstlich vergrößert werden. Dafür wird der Probenstrom, welcher von einer internen Vakuumpumpe erzeugt wird, über einen beheizten Befeuchter geleitet, wobei verdampftes Butanol in den Probenstrom abgegeben wird. Anschließend durchläuft das Gemisch einen Kondensator, in welchem das Butanol wieder auskondensiert wird. Die Partikel wirken als Keime und bilden gemeinsam mit dem Butanol detektierbare Tropfen mit Durchmessern im Bereich von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $3\text{ }\mu\text{m}$ . Sie werden anschließend von einem Photodetektor gezählt und die Konzentration wird aus der Pulsfrequenz ermittelt.

Mithilfe der Auswertesoftware *Aerosol Instrument Manager (AIM)* erfolgt die Anzeige und Auswertung der Messdaten in Form von Rußpartikelgrößenverteilungen. Die Messungen mittels SMPS wurden mit den in Anhang A.5 aufgelisteten Einstellungen durchgeführt, welche über die Software-Schnittstelle angepasst werden können.

### Charakteristik der Rußpartikelgrößenverteilung

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Partikelgrößenverteilung kann durch eine diskrete Häufigkeitsauftragung wiedergegeben werden. In Abbildung 3.8 ist beispielhaft eine typische Rußpartikelgrößenverteilung gezeigt.

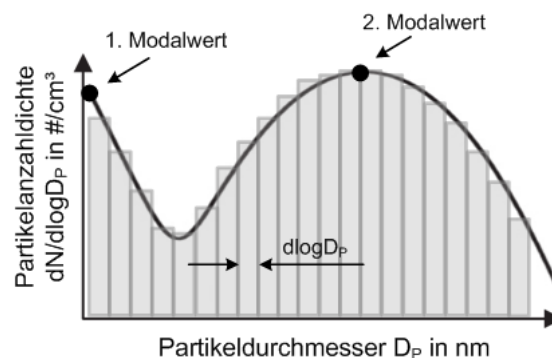


Abbildung 3.8: Beispiel für eine Rußpartikelgrößenverteilung mit allen wichtigen charakteristischen Größen

Auf der logarithmischen x-Achse ist der Partikeldurchmesser  $D_p$  in nm und auf der logarithmischen y-Achse die Partikelanzahldichte  $dN/d\log D_p$  in  $\#/\text{cm}^3$  aufgetragen. Die Partikelgrößenverteilungen werden, wie bereits erwähnt, mittels SMPS mit einer maximalen Auflösungsgenauigkeit von maximal 64 Kanälen (=BINs) gemessen. Um die Ergebnisse unabhängig von der Kanalanzahl darzustellen, wird die normierte Partikelkonzentration  $dN/d\log D_p$  verwendet. Dabei steht  $dN$  für die Konzentration der Partikel bezogen auf das Volumen des entnommenen Aerosols in diesem Bereich und  $d\log D_p$  für die Differenz des Logarithmus der Kanalbreite. In der vorliegenden Arbeit wird eine Kanalanzahl von 64 pro Dekade des Partikeldurchmessers genutzt, demzufolge ergeben sich die gemessenen Partikelkonzentrationen durch Multiplikation der aufgetragenen normierten Partikelkonzentration  $dN/d\log D_p$  mit dem Faktor 64.

Wie in der Abbildung schematisch dargestellt ist, sind Rußpartikelgrößenverteilungen meistens bimodal. Dabei kann der erste Teil der Verteilung bis zur Senke an eine Potenzfunktion und der zweite an eine logarithmische Normalverteilung mit der folgenden Gleichung angenähert werden [Singh 2006]:

$$\frac{dN}{d\log D_p} = \sum \frac{N}{\sqrt{2\pi} \cdot \log \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\log D_p - \log \text{CMD})^2}{2 \cdot (\log \sigma_g)^2}\right) \quad \text{Gleichung 3.9}$$

Dabei steht *CMD* für den mittleren Durchmesser (engl. *Count Median Diameter*), welcher in einer logarithmischen Normalverteilung dem geometrischen Durchschnittsdurchmesser  $D_g$  entspricht und wie folgt definiert ist:

$$\log \text{CMD} = \frac{\sum n_i \cdot \log D_i}{N} \quad \text{Gleichung 3.10}$$

Die geometrische Standardabweichung  $\sigma_g$  ist gegeben durch:

$$\log \sigma_g = \left( \frac{\sum n_i \cdot (\log D_i - \log \text{CMD})^2}{N - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 3.11}$$

In beiden Gleichungen steht  $D_i$  für den mittleren Partikeldurchmesser des  $i$ -ten BINs,  $n_i$  für die Anzahl der Partikel im BIN  $i$  mit einem mittleren Durchmesser von  $D_i$  und  $N$  für die Gesamtanzahl der Partikel, summiert über alle BINs. Die geometrische Standardabweichung beschreibt wie weit die Werte in der Verteilung gestreut sind. 95% aller Partikeldurchmesser liegen im folgenden Intervall:

$$\frac{\text{CMD}}{\sigma_g^2} < 95\% \text{ aller Partikeldurchmesser} < \text{CMD} \cdot \sigma_g^2 \quad \text{Gleichung 3.12}$$

Die Gesamtanzahldichte der Rußpartikel  $N$  und der in der Rußforschung häufig verwendete Rußvolumenbruch  $f_v$  können mit Gleichung 3.13 bzw. Gleichung 3.14 aus den Rußpartikelgrößenverteilungen berechnet werden:

$$N = \frac{1}{64} \sum_{i=1}^n \left( \frac{dN}{d\log D_p} \right)_i \quad \text{Gleichung 3.13}$$

$$f_v = \frac{\pi}{6 \cdot 64} \sum_{i=1}^n D_{p_i}^3 \left( \frac{dN}{d\log D_p} \right)_i \quad \text{Gleichung 3.14}$$

Die charakteristische bimodale Form der Verteilung bildet sich aufgrund der im Kapitel 2.2 beschriebenen Rußbildungs- und Rußwachstumsprozesse aus. Der erste Bereich zeigt die neu gebildeten, kleinen Rußpartikel, weswegen dieser auch Keimbildungs- oder Nukleationsmodus genannt wird. Aufgrund der Grenze der Auflösung des verwendeten SMPS kann dieser nicht vollständig abgebildet werden. Der zweite Teil der Verteilung zeigt die gewachsenen Partikel und das lokale Maximum (zweiter Modalwert) kann als Koagulations- oder Wachstumsmodus bezeichnet werden. Auch die Senke im Überschneidungsbereich der beiden Teile der Verteilung ist ein charakteristisches Merkmal der Rußpartikelgrößenverteilung. [Baron 2001]

## Probenahmesystem

Für die Messung von Rußpartikelgrößenverteilungen mittels SMPS ist eine Entnahme der rußbeladenen Gasprobe aus der Flamme notwendig. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Probenahmesonde die Flammenstruktur möglichst wenig beeinflusst und die später beschriebenen unerwünschten Prozesse, wie Partikelkoagulation, Thermophorese, Partikeldiffusion an Rohrwänden etc., verhindert bzw. minimiert werden, um die Partikelverluste im Entnahme- und Transportsystem zu verringern und somit repräsentative Messungen durchführen zu können. Dafür ist eine unmittelbare, schnelle und sehr starke Verdünnung des rußbeladenen Probengases mit einem inerten Gas, üblicherweise Stickstoff bei Raumtemperatur, mit einem Verdünnungsverhältnis  $f_D$  (engl. *dilution ratio*)  $> 10^4$  notwendig [Zhao 2003\_1, Öktem 2005, Maricq 2003]. Durch die starke und schnelle Abkühlung des heißen Gases werden einerseits die chemischen Reaktionen gequenchet und durch die starke Verdünnung Partikelverluste minimiert. Andererseits werden somit Partikelkonzentrationen  $< 10^7 \text{ \#/cm}^3$  im verdünnten Probengas erreicht, was der maximal detektierbaren Partikelkonzentration des verwendeten Messgerätes (CPC) entspricht.

Ein geeignetes System zur Entnahme und Aufbereitung des rußbeladenen, heißen Flammengases aus den zu untersuchenden Flammen wurde konzipiert, aufgebaut und erprobt (weitestgehend basierend auf [Zhao 2003\_1]). Das realisierte System ist in Abbildung 3.9 in einem Fließbild schematisch dargestellt und wird im Folgenden detailliert beschrieben.

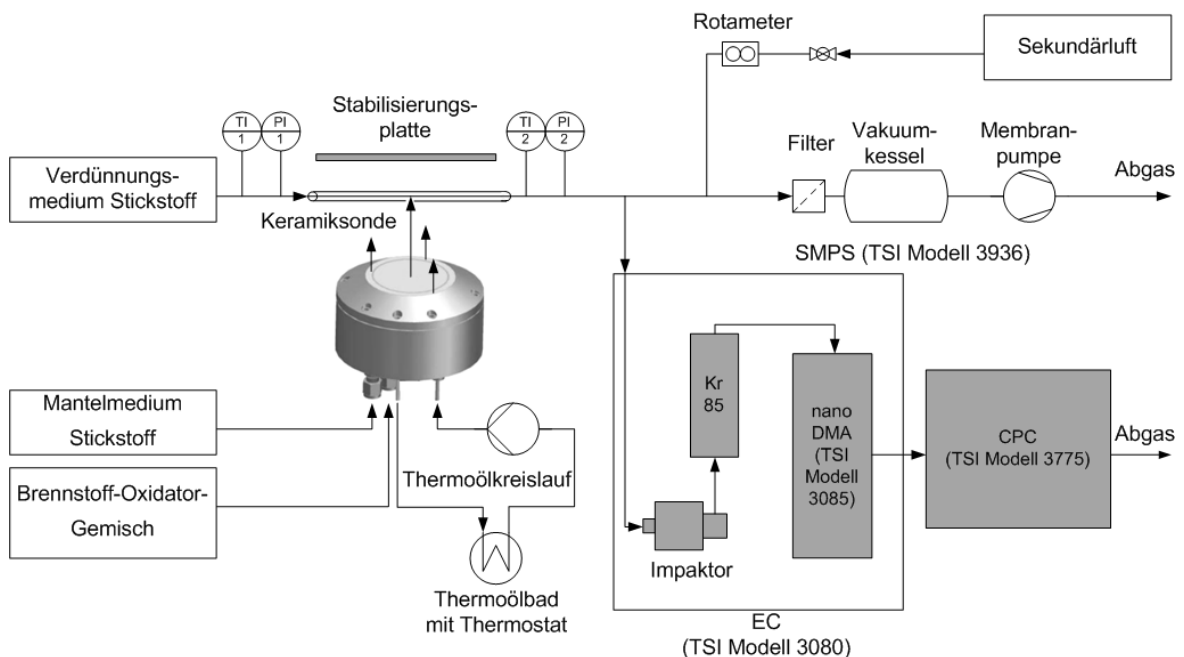


Abbildung 3.9: Fließbild des verwendeten Probenahme- und Aufbereitungssystems für die Rußmessung

Ein keramisches Röhrchen, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $> 99,5\%$ , Innendurchmesser 9 mm, Außendurchmesser 10 mm), wird horizontal über der Brennerplatte platziert. Im Laufe der Voruntersuchungen wurden auch Röhrchen aus Quarzglas und Edelstahl zur Probenahme genutzt, das Keramikröhrchen erwies sich aber als am geeignetsten. Mittig

in dem Röhrchen befindet sich eine Bohrung mit einem Durchmesser von 0,3 mm, welche so ausgerichtet ist, dass sie der Brennerplatte zugewandt ist und sich auf der Mittelachse der Flamme befindet. Nach einigen Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass ein Bohrungsdurchmesser von 0,3 mm der beste Kompromiss zwischen dem erreichbaren Verdünnungsverhältnis im Entnahmeröhrchen bei einer stabilen Druckdifferenz über der Bohrung und der Zeit bis sich die sehr kleine Bohrung mit Rußpartikeln zugesetzt hat, ist. Trotzdem wurde die Bohrung nach jeder Messung mit einem 0,25 mm dicken Draht gereinigt.

Die rußbeladene Gasprobe wird aufgrund eines geringen Unterdruckes im Röhrchen durch die Bohrung gezogen und sofort mit partikelfreiem Stickstoff (bei Raumtemperatur, 30 l (i. N.) /min), welcher mit Hilfe eines thermischen Massedurchflussreglers der Firma *Bronkhorst* bereitgestellt wird, verdünnt. Somit wird die Flammengasprobe auf eine Temperatur von circa 315 K gequenchet und weitere chemische Reaktionen unterbunden. Am Ein- und Auslass des keramischen Röhrchens werden kontinuierlich die Temperaturen mittels Thermoelement des Typs K und die Differenzdrücke zum Umgebungsdruck unter Verwendung der Differenzdruckmesser *SETRA Typ 267* gemessen. Detaillierte Angaben zu den genannten Messinstrumenten sind dem Anhang A.3 und A.4 zu entnehmen.

Das Druckniveau in der Entnahmesonde an der Stelle der Bohrung liegt unter dem des Umgebungsdruckes, sodass die Aerosolprobe aus der Flamme entnommen werden kann. Der Unterdruck über der Entnahmeöffnung in der Sonde  $p_0$  kann aus der Berechnung des Rohrwerstandes bestimmt werden:

$$p_0 = p_1 - \lambda \frac{l}{2d} \frac{\rho_{N_2}}{2} u^2 \quad \text{Gleichung 3.15}$$

mit

$$u = \frac{\dot{V}_{N_2}}{\frac{\pi}{4} d^2} \quad \text{Gleichung 3.16}$$

Aus der Anwendung der Gesetzmäßigkeiten zur Berechnung des Strömungswiderstandes über der Entnahmebohrung ergibt sich die Gasgeschwindigkeit des Flammengases bei der Probenahme:

$$u_0 = \frac{(p_u - p_0) \cdot d_0^2}{32 \cdot \eta_{fl} \cdot s \cdot C_{Corr}} \quad \text{Gleichung 3.17}$$

Durch Kenntnis von  $u_0$  kann der Gasprobenvolumenstrom durch die Entnahmebohrung berechnet werden:

$$\dot{V}_0 = u_0 \frac{\pi}{4} d_0^2 \quad \text{Gleichung 3.18}$$

Das Verdünnungsverhältnis  $f_D$  berechnet sich aus dem Produkt des Verhältnisses der Temperatur an der Sondenöffnung zur Temperatur des Verdünnungsstickstoffs und des umgekehrten Verhältnisses der jeweiligen Volumenströme:

$$f_D = \frac{T_0}{T_{N_2}} \cdot \frac{\dot{V}_{N_2}}{\dot{V}_0} \quad \text{Gleichung 3.19}$$

Durch Einsetzen der Gleichung 3.15 bis Gleichung 3.18 ergibt sich die Gleichung:

$$f_D = \frac{128 \cdot T_0 \cdot \dot{V}_{N_2} \cdot \eta_{fi} \cdot s \cdot C_{Corr}}{\pi \cdot T_{N_2} \cdot d_0^4 \cdot p_U - \pi \cdot T_{N_2} \cdot d_0^4 \cdot p_1 + \frac{4 \cdot T_{N_2} \cdot d_0^4 \cdot \lambda \cdot l \cdot \rho_{N_2} \cdot \dot{V}_{N_2}^2}{\pi \cdot d^5}} \quad \text{Gleichung 3.20}$$

mit

$T_0$	Temperatur an der Sondenöffnung	$p_1$	Druck am Anfang des Sondenrohrs
$T_{N_2}$	Temperatur des Verdünnungsstickstoffs	$C_{Corr}$	Korrekturfaktor $C_{Corr} = 9,54$ [Zhao 2003_1]
$\dot{V}_0$	Volumenstrom des Flammengases durch die Sondenöffnung	$l$	Sondenrohlänge
$\dot{V}_{N_2}$	Volumenstrom des Verdünnungsstickstoffs	$d$	Sondenrohrdurchmesser
$u_0$	Gasgeschwindigkeit in der Sondenöffnung	$d_0$	Sondenöffnungsdurchmesser
$u$	Gasgeschwindigkeit im Sondenrohr	$s$	Sondenrohrwandstärke
$\lambda$	Rohrreibungszahl	$\rho_{N_2}$	Dichte des Verdünnungsstickstoffs
$p_U$	Umgebungsdruck	$\eta_{fi}$	dynamische Viskosität des Flammengases
$p_0$	Druck an der Sondenöffnung		

Die Berechnung der Unsicherheit des Verdünnungsverhältnisses ist im Anhang A.6 zu finden.

Die Strömung im Entnahmeröhrchen ist turbulent (mittlere Reynoldszahl von circa 5000) und die mittlere Verweilzeit des stark verdünnten Probengases von der Entnahmeöffnung bis zum Eintritt ins SMPS ist circa 420 ms. Diese Verweilzeit sollte so gering wie möglich sein, um die Partikelverluste in der Transportstrecke zu minimieren.

Das stark verdünnte Probengas wird nach dem Passieren der Entnahmesonde aufgeteilt: ein kleiner Teil gelangt zum SMPS (1,5 l (i. N.) /min) und der größere Teil wird mittels Membran-Vakuumpumpe der Firma *Ilmvac Typ MPC 601E E* mit vorgelagertem *HEPA-Filter* abtransportiert. Wie in Abbildung 3.9 zu sehen ist, wird zusätzlich gefilterte Luft mit variabel einstellbarem Volumenstrom genutzt, um die Druckdifferenz über der Bohrung im Entnahmeröhrchen zu variieren und somit das gewünschte Verdünnungsverhältnis einzustellen.

Während der Messung einer Rußpartikelgrößenverteilung mit dem SMPS wird der Differenzdruck zur Umgebung über dem Entnahmeloch  $\Delta p_o$  bei  $\approx 110$  Pa stabilisiert. Aus

dieser Druckdifferenz und der daraus resultierenden Geschwindigkeit  $u_0$  kann die Reynolds-Zahl in der Entnahmeöffnung berechnet werden:

$$Re_0 = \frac{\rho_{fl} \cdot d_0 \cdot u_0}{\eta_{fl}} \quad \text{Gleichung 3.21}$$

Die Zusammensetzung des Flammengases wird hierbei aus den Gleichgewichtsrechnungen mittels *Chemkin Reaction Design* für die jeweiligen Flammenbedingungen übernommen. Das Strömungsregime im Entnahmeloch, welches durch die Reynolds-Zahl charakterisiert wird, ist bei der Probenahme stets im laminaren Bereich anzutreffen. Dem gegenüber steht das turbulente Strömungsmilieu innerhalb der Sonde.

Der Einfluss der Druckdifferenz über der Sondenöffnung  $\Delta p_0$  auf das Verdünnungsverhältnis  $f_D$  wurde am Beispiel einer Ethen/Sauerstoff/Argon-Flamme für die beschriebene Sondengeometrie berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

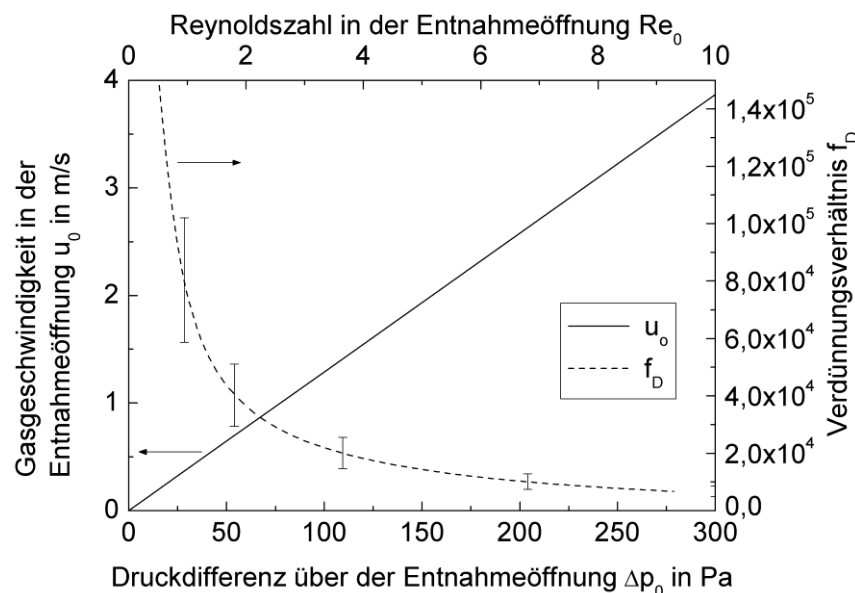


Abbildung 3.10: Geschwindigkeit des Probegases in der Entnahmebohrung und Verdünnungsverhältnis als Funktion der Druckdifferenz über der Entnahmebohrung

Um den Einfluss des Verdünnungsverhältnisses auf die Rußpartikelgrößenverteilung im Entnahmesystem zu zeigen, wurden in einer Ethen/Sauerstoff/Argon-Flamme ( $\phi = 2,2$ ) in einer Flammenhöhe von  $HAB = 7$  mm Rußpartikelgrößenverteilungen mittels SMPS mit variierenden Verdünnungsverhältnissen im Bereich von 900 bis 51000 gemessen. In Abbildung 3.11 sind die normierten Rußpartikelgrößenverteilungen für die verschiedenen Verdünnungsverhältnisse dargestellt. Wie erwartet sind die Rußpartikelgrößenverteilungen ab einem Verdünnungsverhältnis von  $> 10^4$  nicht mehr abhängig vom Verdünnungsverhältnis und somit ist kein wesentlicher Einfluss von Partikelverlusten durch z. B. Koagulation mehr erkennbar.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Verdünnungsverhältnis von circa  $2 \cdot 10^4$  mit einem Fehler von weniger als  $\pm 27\%$  genutzt ( $\Delta p_0$  bei  $\approx 110$  Pa), wodurch Partikelkoagulation im Probegas verhindert werden konnte.

In Voruntersuchungen wurde überprüft, ob das aus den genannten Gleichungen berechnete Verdünnungsverhältnis unter Berücksichtigung aller Annahmen für das verwendete Probenahmesystem korrekt ist. Dafür wurde die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids direkt im Flammengas und im verdünnten Probengas mittels Gasanalysetechnik gemessen. Das daraus bestimmte Verdünnungsverhältnis entsprach dem berechneten Verdünnungsverhältnis unter Berücksichtigung der genannten Ungenauigkeiten.

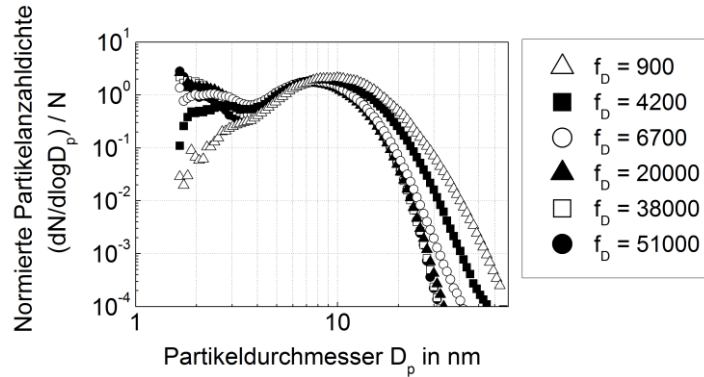


Abbildung 3.11: Normierte Rußpartikelgrößenverteilungen in einer Ethen-Flamme ( $\phi = 2,2$ ,  $v_0 = 8,26$  cm/s,  $HAB = 7$  mm) für verschiedene Verdünnungsverhältnisse  $f_D$

Um eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten, ist es wichtig, dass die Effizienz der Ansaugung der Partikel (engl. *aspiration efficiency*)  $U_0/U$  mit  $U_0$  als Geschwindigkeit der Strömung in der Flamme und  $U$  als Geschwindigkeit der Strömung in der Entnahmebohrung der Sonde möglichst 1 ist. Wenn  $U_0/U = 1$  ist, wird von isokinetischer Probenahme gesprochen. Mittels der Entnahmesonde werden Aerosolproben mit Partikeln unterschiedlicher Größe aus einem Gasstrom entnommen, wodurch sich die Geschwindigkeit des Aerosols stark ändert. Dabei folgen kleine Partikel den Strömungslinien leichter als größere. Wie viele Partikel durch die Entnahmebohrung der Sonde gesaugt werden, kann wie folgt berechnet werden [Hinds 1999]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \left( \frac{U_0}{U} - 1 \right) \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \left( 2 + 0,62 \cdot \frac{U_0}{U} \right) \cdot Stk} \right) \quad \text{Gleichung 3.22}$$

Dabei ist  $C$  die Konzentration der Partikel in der Sonde und  $C_0$  die Konzentration in der Flamme. Das Verhältnis der beiden Konzentrationen sollte annähernd 1 betragen und ist eine Funktion der Stokes-Zahl  $Stk$  und des Verhältnisses  $U_0/U$ . Laut [Hinds 1999] können Partikelverluste aufgrund von anisokinetischer Probenahme unberücksichtigt bleiben, wenn  $Stk < 0,01$  und  $0,2 < U_0/U < 5$  da  $C/C_0 \approx 1$ .

Die Stokes-Zahl kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$Stk = \frac{\tau \cdot U_0}{d_0} \quad \text{Gleichung 3.23}$$

mit  $\tau$  als Relaxationszeit des Partikels, welche wie folgt bestimmt wird:



$$\tau = \frac{\rho_p \cdot d_{p,max}^2}{18 \cdot \eta_{fl}} \quad \text{Gleichung 3.24}$$

mit  $\rho_p$  als Dichte des größten Rußpartikels (1,5 g/cm<sup>3</sup> für frischen Ruß [Wang 2011]),  $d_{p,max}$  als Durchmesser des größten Partikels und  $\eta_{fl}$  als Gasviskosität.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ist die Stokes-Zahl immer kleiner als 10<sup>-7</sup> und somit  $C/C_0$  annähernd 1.

Das gesamte Probenahme- und Verdünnungssystem wurde in dem Versuchsstand integriert. Dabei wurden für die Transportstrecken des zu untersuchenden Aerosols spezielle elektrisch leitfähige *Tygon-Schläuche* verwendet, wodurch Partikelverluste aufgrund von elektrostatischen Effekten minimiert wurden.

Für die Untersuchungen mittels SMPS wurde zunächst die Probenahmesonde in Form des Keramikröhrchens im Versuchsstand installiert und die Entnahmeöffnung im Zentrum der Brennerplatte positioniert. Der vertikale Nullpunkt wurde durch das Verfahren des Brenners so eingestellt, dass das Keramikröhrchen direkt auf der Brennerplatte aufliegt. Um Leckagen auszuschließen, wurde nach jeder Neuinstallation der Sonde ein Dichtheitstest durchgeführt. Während des Aufheizvorgangs und der Zündung des Brennstoff/Oxidator-Gemisches befand sich die Probenahmesonde außerhalb des Brennerbereichs. Wenn das SMSP startbereit und die zu untersuchende Flamme stationär war, wurde der Verdünnungsstickstoff über den MFC eingestellt, die Membranpumpe gestartet und der Brenner so verfahren, dass die Sonde sich in der gewünschten Position befindet. Im nächsten Schritt konnte das SMPS an das Entnahmesystem angeschlossen werden und das gewünschte Verdünnungsverhältnis mit Hilfe der Menge an Sekundärluft über das entsprechende Nadelventil am Schwebekörperdurchflussmesser eingestellt werden. Sobald alle Temperaturen und Drücke im Probenahmesystem hinreichend stationär waren, wurde die Messung gestartet. Je untersuchter Flammenhöhe wurden mindestens drei Messungen durchgeführt. Bei Verschmutzung der Sondenöffnung mit Ruß wurde der Brenner so verfahren, dass diese gereinigt werden konnte. Außerdem wurde das Entnahmesystem nach jeder einzelnen Messung mit Stickstoff gespült, um alle Partikel aus dem System zu beseitigen. Die gewonnenen Daten wurden anschließend hinsichtlich Verdünnungsverhältnis, Temperatureinfluss und Partikelverlusten korrigiert und schließlich unter Berücksichtigung der Messgenauigkeiten analysiert.

### Partikelverluste

Partikelverluste treten am Eintritt der Entnahmesonde, innerhalb der Sonde sowie im Transportsystem auf. Die Gründe dafür sind physikalischen Ursprungs. So werden große Partikel eher von Trägheit und Gravitation und kleine Partikel von der Diffusion beeinflusst. In [Baron 2001] sind die wichtigsten Verlustmechanismen beschrieben. In der vorliegenden Arbeit spielt die Diffusion der Partikel aufgrund von Partikeldurchmessern im ein- bis zweistelligen nm-Bereich die größte Rolle, weswegen diese detailliert betrachtet wird.

Feststoffpartikel in einem Aerosolstrom prallen nicht von Oberflächen ab, sondern bleiben beim Zusammenstoß aufgrund von *Van-der-Waals-Kräften*, elektrostatischen Kräften oder Oberflächenspannung an ihnen haften. Dadurch entsteht ein Gradient in der Partikelanzahlkonzentration, was wiederum eine größenabhängige Diffusion der Partikel aus dem Aerosol zu den Innenwänden des Transportsystems verursacht. Dadurch kommt es zu Partikelverlusten auf dem Weg von der Entnahmebohrung in der Keramiksonde bis zum Einlass des SMPS. Partikelverluste aufgrund der Diffusion der Partikel zu den Rohrwänden können unter Nutzung der durch Hinds [Hinds 1999] formulierten Korrelationen für laminare und turbulente Strömungsregimes abgeschätzt werden. Die Diffusionsverluste hängen von der Strömungsgeschwindigkeit, der Geometrie der Röhrrchen und der Größe der Partikel ab. Diffusionsbedingte Verluste in laminaren Rohrströmungen lassen sich durch den Ablagerungsparameter  $\mu$  beschreiben. Dieser wird mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Länge des Transportweges  $L$  und dem Volumenstrom  $Q$  durch

$$\mu = \frac{D \cdot L}{Q} \quad \text{Gleichung 3.25}$$

berechnet. Die Gleichung für den Diffusionskoeffizienten lautet:

$$D = \frac{k_B \cdot T \cdot C_C}{3\pi \cdot \eta \cdot D_p} \quad \text{Gleichung 3.26}$$

mit  $k_B$  als Boltzmann-Konstante,  $T$  als Gastemperatur und  $C_C$  als Cunningham Slip-Korrekturfaktor (siehe Gleichung 3.5).

Mittels des Ablagerungsparameters kann die effektive Anzahl der Partikel, welche im Messsystem ankommt, berechnet werden. Die Anzahl der Partikel, welche aus dem Transportsystem austreten  $N_{out}$ , bezogen auf die Anzahl der Partikel, die in das Transportsystem aufgenommen werden  $N_{in}$ , wird als Penetration  $P$  bezeichnet:

$$P = \frac{N_{out}}{N_{in}} \quad \text{Gleichung 3.27}$$

Die Penetration kann für eine laminare Strömung wie folgt berechnet werden:

$$P = 0,819 \cdot \exp(-11,5\mu) + 0,0975 \cdot \exp(-70,1\mu) \quad \text{für } \mu \geq 0,009 \quad \text{Gleichung 3.28}$$

Für turbulente Strömungen findet die folgende Gleichung Anwendung:

$$P = \exp\left(\frac{-4 \cdot u_{dep} \cdot L}{d_t \cdot \bar{U}}\right) \quad \text{Gleichung 3.29}$$

Dabei ist  $d_t$  der Kanaldurchmesser (Durchmesser des Röhrrchens) und  $\bar{U}$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit. Weiterhin beschreibt  $u_{dep}$  die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Partikel aufgrund von Diffusion an der Kanalwand ablagern. Sie kann folgendermaßen bestimmt werden:

$$u_{dep} = \frac{0,04 \cdot \bar{U}}{\text{Re}^{\frac{1}{4}}} \cdot \left(\frac{\rho_g \cdot D}{\eta}\right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Gleichung 3.30}$$

Eine weitere Möglichkeit der Partikelverluste ist die Partikel-Partikel-Koagulation, bei welcher die Partikel in einem Aerosol aufgrund von Zusammenstößen der Partikel wachsen. Der Koagulationsprozess tritt vermehrt auf und wird beschleunigt je höher die Partikelkonzentrationen im Aerosol sind. Aus diesem Grund ist es wichtig, die zu untersuchende Aerosolprobe schnell stark zu verdünnen und abzukühlen. Wie bereits beschrieben, wurde aus diesem Grund ein spezielles Probenahmesystem verwendet. Aufgrund der Verdünnung sinkt die Partikelkonzentration und reaktionstechnisch getriebene Prozesse, welche stark temperaturabhängig sind, kommen zum Erliegen. [Baron 2001]

### Auswertung der Messergebnisse

Die im SMPS ermittelte Rußpartikelgrößenverteilung ist bereits hinsichtlich der Partikelverluste im Messgerät (Diffusionsverluste und Verluste aufgrund Mehrfachladungen der Partikel) korrigiert [TSI 2006]. Die Rohdaten werden anschließend auf Flammenbedingungen zurück gerechnet, d. h. dass die gemessenen Konzentrationen bezüglich der Volumenänderung einerseits aufgrund der starken Verdünnung mit Stickstoff und andererseits aufgrund der damit einhergehenden Temperaturabsenkung (von Flammentemperatur auf Raumtemperatur) korrigiert werden. Außerdem werden Partikelverluste aufgrund der Partikeldiffusion in der Transportstrecke (vom Entnahmeröhrchen bis zum Eingang des SMPS) in der Datenauswertung mit berücksichtigt.

$$\frac{dN_{fi}}{d\log D_p} = \frac{dN_{meas}}{d\log D_p} \frac{f_D}{P} \frac{T_{SMPS}}{T_{fi}} \quad \text{Gleichung 3.31}$$

Der Quotient  $T_{SMPS}/T_{fi}$  folgt aus dem Gesetz für ideale Gase und korrigiert den Unterschied des Aerosolvolumens aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen dem Ort der Probenahme (Flamme) und dem Ort der Messung (SMPS). Die Partikelverluste aufgrund von Diffusion auf dem Weg vom Entnahmeort bis zum Eintritt in das SMPS werden mittels der Penetration  $P$  berücksichtigt. Die Transportstrecke vom Entnahmeort zum SMPS kann aufgrund verschiedener Durchmesser der Röhrchen bzw. Schläuche in drei Abschnitte eingeteilt werden. Im ersten und zweiten Abschnitt ist die Strömung turbulent, weswegen die Penetration mittels Gleichung 3.29 berechnet wird. Die Diffusionsverluste während des Passierens des dritten Abschnitts werden aufgrund des laminaren Strömungsregimes mittels Gleichung 3.28 bestimmt. Der Faktor  $f_D$  in Gleichung 3.31 ist das Verdünnungsverhältnis, welches bereits im Detail erläutert wurde.

Die ausführliche Messunsicherheitsberechnung für die Rußpartikelgrößenverteilung ist im Anhang A.6 zu finden.

### Einfluss der Entnahmesonde auf die Messergebnisse

Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass die Entnahmesonde die Flamme abkühlt und die Strömung beeinflusst [Zhao 2003\_1, Zhao 2003\_2, Echavarria 2011, Abid 2008]. Um diesen Einfluss für die in dieser Arbeit verwendete Sonde zu untersuchen, wurden einerseits Temperaturprofile und andererseits Intensitätsprofile des OH\*-Radikals in einer Ethen-Flamme mit und ohne Sonde gemessen. In Abbildung 3.12 sind die axialen Temperaturprofile für den Fall ohne Sonde, mit Sonde bei  $HAB = 10$  mm und mit Sonde bei  $HAB = 20$  mm dargestellt. Es wird deutlich, dass die stickstoffgekühlte Probenahmesonde

in Form des beschriebenen Keramikröhrchens keinen Einfluss auf die Temperaturen in der Flammenfront hat, sondern nur auf die lokale Flammentemperatur direkt vor der Sonde. Diese wird in der Nähe des Röhrchens um bis zu 400 K abgesenkt, wodurch die lokalen chemischen Reaktionen verlangsamt, die thermophoretischen Partikelverluste an der Röhrchenwand aber verringert werden.

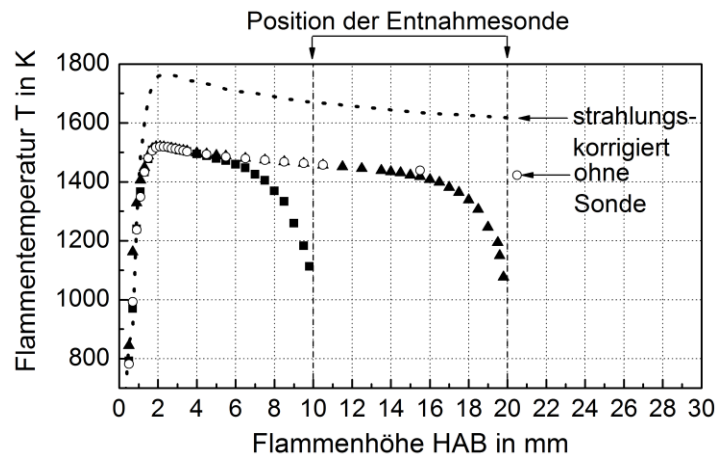


Abbildung 3.12: Temperaturprofil einer Ethen-Flamme ( $\phi = 2,07$ ,  $v_0 = 8,26$  cm/s) mit und ohne Sondeneinfluss

Die Ergebnisse zur Messung der OH\*-Intensitätsprofile in Abbildung 3.13 bestätigen die Erkenntnisse aus der Temperaturmessung. Wird die Sonde in einer Flammenhöhe von 10 mm positioniert, ist in dem OH\*-Profil kein signifikanter Unterschied im Vergleich zum Profil ohne Sondeneinfluss zu erkennen. Befindet sich die Entnahmesonde bei  $HAB = 6$  mm, verringert sich die maximale OH\*-Intensität ganz leicht und die Position des Maximums verschiebt sich zu geringeren Flammenhöhen.

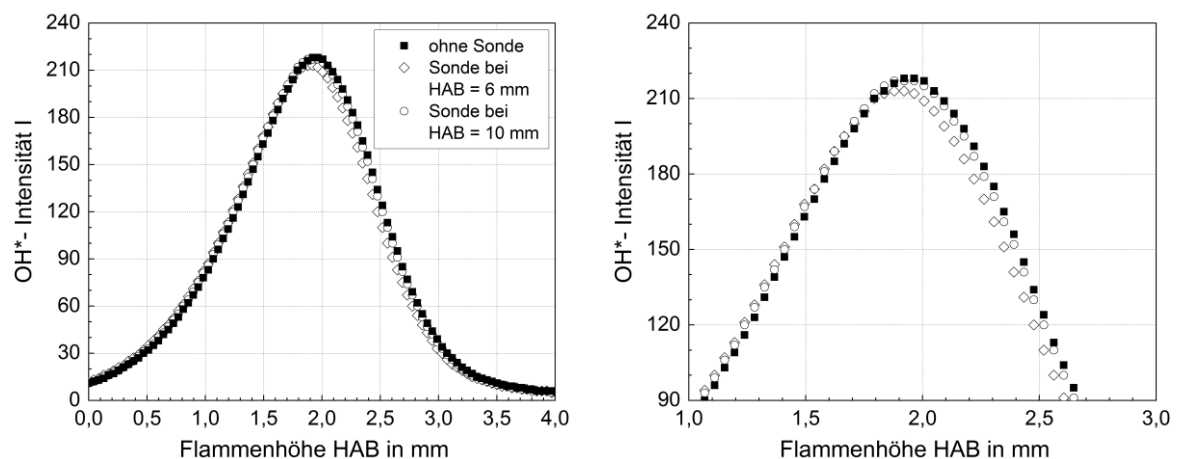


Abbildung 3.13: OH\*- Intensitätsprofile einer Ethen-Flamme ( $\phi = 2,07$ ,  $v_0 = 8,26$  cm/s) ohne Sonde, mit Sonde bei  $HAB = 6$  mm und  $HAB = 10$  mm (rechts: Vergrößerung)

Aufgrund dieser geringen Unterschiede kann davon ausgegangen werden, dass die maximale Temperatur in der Flamme unbeeinflusst von der Sonde und deren Position in der Flamme bleibt.

Sirignano et al. [Sirignano 2012] untersuchten in einer numerischen Studie den Einfluss der Temperaturänderung in der Flamme aufgrund des Probenahmesystems auf die chemischen Eigenschaften und die Morphologie der Rußpartikel in einer vorgemischten Ethen-Flamme. Sie fanden heraus, dass die lokale Abkühlung der Flamme dazu führt, dass die Partikelkoagulation verstärkt wird und somit größere Partikel im Vergleich zur ungestörten Flamme entstehen. Die numerischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung und das Wachstum der Partikel aufgrund chemischer Reaktionen lokal aufgrund der Temperaturabsenkung stark gehemmt werden und die physikalischen Interaktionen miteinander gesteigert werden.

### Untersuchungen mittels Elektrospray-Aerosolgenerator

Mit dem *Elektrospray-Aerosolgenerator (EAG) Model 3480* der *TSI GmbH* können monodisperse Aerosole mit einer Größe im Bereich von 2 nm bis 100 nm und einer maximalen Partikelkonzentration von  $10^7 \text{ \#/cm}^3$  generiert werden. Als Aerosolquelle wurde eine Lösung aus Natriumchlorid in einer Pufferlösung (20 mM/l Ammoniumacetat in ultra-reinem Wasser) mit einer Stoffmengenkonzentration von 258 mM/l genutzt. Üblicherweise wird der Aerosolgenerator dazu verwendet, um die Funktion des SMPS zu testen. In der vorliegenden Arbeit wurde er außerdem genutzt, um die beschriebene theoretische Berechnung des Verdünnungsverhältnisses experimentell zu überprüfen und die Abhängigkeit der gemessenen Partikelgesamtanzahldichte vom eingestellten Verdünnungsverhältnis zu untersuchen. Unter Verwendung der Lösung mit der Stoffmengenkonzentration 259 mM/l ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser der Verteilung von 15 nm und eine Gesamtanzahldichte von  $7 \cdot 10^6 \text{ \#/cm}^3$ . Im ersten Schritt wurde eine Referenzmessung gemacht, wobei der Auslass des EAG direkt an das SMPS angeschlossen wurde. Anschließend wurde der Auslass des EAG so im Versuchsstand an der Stelle, an welcher sonst der McKenna-Brenner ist, positioniert, dass eine Aerosolprobe über das Probenahmesystem entnommen werden kann. Das bedeutet, dass das Aerosol nach oben aus dem EAG-Auslassröhrchen ausströmen konnte und die Bohrung der Entnahmesonde sich direkt darüber befand. Es wurden verschiedene Verdünnungsverhältnisse im Bereich von 900 bis 25 000 durch das Anpassen der Druckdifferenz über der Entnahmebohrung eingestellt und die Partikelgrößenverteilungen mit dem SMPS gemessen. Anschließend wurden die Ergebnisse hinsichtlich der Diffusionsverluste im Messgerät und im Entnahme- und Transportsystem korrigiert.

In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der Messung zu sehen. Im oberen Graphen ist die Gesamtanzahldichte in Abhängigkeit vom eingestellten Verdünnungsverhältnis dargestellt, wobei der erste Messpunkt bei  $f_D = 0$  der Referenzmessung entspricht. Die offenen Symbole stellen die Ergebnisse ohne Korrektur der Diffusionsverluste im Entnahme- und Transportsystem dar und die gefüllten Symbole mit dieser Korrektur. Die entsprechenden relativen Abweichungen der Gesamtanzahldichten von der Gesamtanzahldichte der Referenzmessung sind in dem unteren Graphen der Abbildung gezeigt.

Aus den Ergebnissen lässt sich allgemein schlussfolgern, dass die Berechnung des Verdünnungsverhältnisses auf Basis der Druckdifferenz über der Entnahmebohrung kor-

rekt ist, da die Werte für die Gesamtanzahldichte für Verdünnungsverhältnisse  $> 5000$  im Bereich der Gesamtanzahldichte der Referenzmessung liegen. Die Messergebnisse zeigen, dass ein Verdünnungsverhältnis von mindestens 5000 notwendig ist, um Koagulationsverluste zu minimieren, da die relativen Abweichungen der Gesamtanzahldichten zur Referenzgesamtanzahldichte weniger als 7% betragen. Sehr hohe Verdünnungsverhältnisse  $\gg 10\,000$  sind nicht zu empfehlen, da die rechnerische Korrektur der Diffusionsverluste zu einer Überschätzung der Gesamtanzahldichte führt. Für einen Bereich  $5\,000 < f_D < 12\,000$  zeigt sich, dass die relative Abweichung der Gesamtanzahldichten inklusive der Korrektur der Diffusionsverluste unter 6% liegt, sodass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Berechnung der Diffusionsverluste korrekt ist.

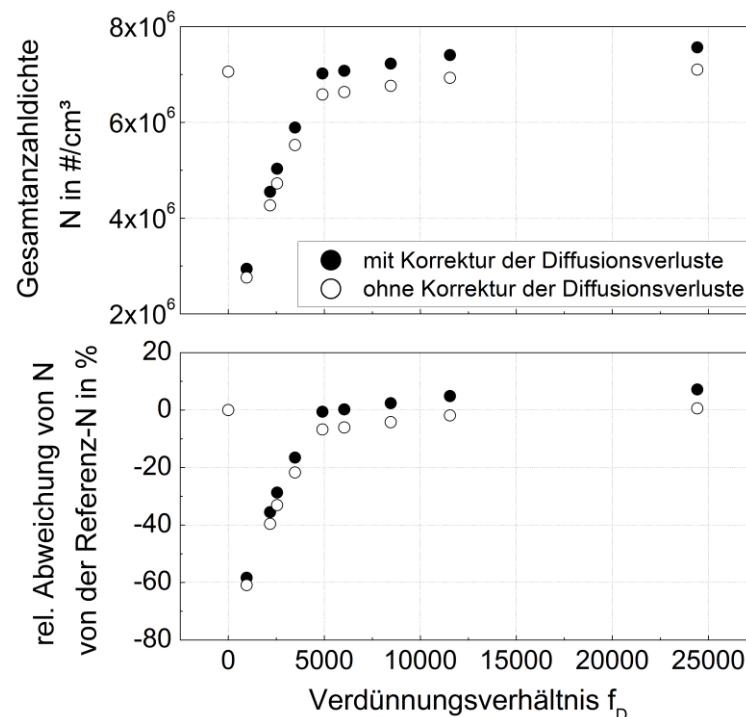


Abbildung 3.14: Gesamtanzahldichten in Abhängigkeit vom eingestellten Verdünnungsverhältnis (mit und ohne Korrektur der Diffusionsverluste) (oben) und relative Abweichung dieser zur Referenz-Gesamtanzahldichte (unten)

### 3.3.2 Transmissionselektronenmikroskop

In der Rußforschung werden TEM eingesetzt, um Rußpartikel hinsichtlich ihrer Größe und Morphologie zu untersuchen und gegebenenfalls auch, um Rußpartikelgrößenverteilungen zu ermitteln [z. B. Öktem 2005, Alfè 2010, Zhao 2007]. Grundsätzlich bietet die Partikeluntersuchung durch optische Messmethoden sowohl Vor- als auch Nachteile. Ein großer Vorteil ist die Möglichkeit einer sehr hohen räumlichen Auflösung des zu untersuchenden Objekts, sodass auch sehr kleine Primärpartikel analysiert werden können. Außerdem können auch dreidimensionale Strukturen sichtbar gemacht werden. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Messverfahren, mit denen sich ebenfalls Rußpartikelgrößenverteilungen bestimmen lassen (z. B. SMPS), ist die vergleichsweise einfache Probenahme aus dem Verbrennungsprozess. [Malik 2011]

Einen großen Nachteil des TEM stellen die Abbildungsfehler durch die Objektivlinse, so genannte Aberrationsfehler, dar, da diese die Auswertungen der im TEM erzeugten Hochauflösungsbilder signifikant erschweren. Aus diesem Grund müssen diese Bildfehler zusätzlich zur optischen Analyse aufwändig korrigiert werden. Hinzu kommt, dass komplexe Übertragungsfunktionen zur korrekten Deutung der auftretenden Kontraste notwendig sind, wie beispielsweise eine Modellierung des Streuprozesses im Objekt. Bei partiell kohärentem Licht sind weiterhin Simulationen zur Analyse relativer Kontrastunterschiede erforderlich. Moderne TEM-Zusatzteile, wie ein Cs-Korrektor können die Abbildungsfehler nur bis zu einem gewissen Grad ausgleichen [Linck 2010]. Ein weiterer Nachteil ergibt sich dadurch, dass die Rußproben während der eigentlichen Untersuchung beschädigt werden könnten. Zusammenstöße der zu analysierenden Teilchen mit den schnellen Elektronen des Elektronenstrahls des Messgeräts können dazu führen, dass sich Atome erhitzen oder weggestoßen werden. Dies kann soweit führen, dass ganze Rußpartikel regelrecht verbrennen. Darüber hinaus kann es passieren, dass Fremdatome im Proberaum des TEMs eingeschlossen werden, welche sich während der Untersuchung im Vakuum auf den Rußproben ablagern und damit das TEM-Bild verfälschen könnten. Die gegenseitige Überlagerung von unerwünschten Atomen, aber auch von Rußteilchen selbst, führt dazu, dass sich bei einer optischen Analyse der TEM-Bilder die Rußpartikel nur sehr schwer miteinander vergleichen lassen. Insbesondere für die Untersuchung der Größenverteilung einzelner Partikel in Rußagglomeraten stellt dies eine große Herausforderung dar. Zur Erstellung von Rußpartikelgrößenverteilungen aus TEM-Bildern muss eine große Anzahl von Partikeln vermessen und ausgezählt werden. Dies erfolgt meist manuell, da für das Ausmessen der Rußpartikel und weiterer Analysen keine spezielle Software zur Verfügung steht, wodurch die Auswertung der Messergebnisse sehr zeitintensiv ist.

Die Probenahme von Rußpartikeln aus einer offenen Flamme für die anschließende Untersuchung im TEM kann mit verschiedenen Entnahmeverfahren durchgeführt werden. Grundsätzlich wird dabei unterschieden, ob die Rußproben unmittelbar aus der Flamme entnommen werden (z. B. *Thermophoretic Piston Probe (TPP) Verfahren*) oder ob die Rußprobe über eine Verdünnungsvorrichtung entnommen, verdünnt und dann erst ex-situ auf dem Probenträger abgeschieden wird (z. B. *Insertion Particle Sampling (IPS)*, *Thermophoretic Particle Sampling (TPS)*, *Nuclepore Filtration Sampling (NFS)*). Ouf et al. verglichen diese vier Verfahren hinsichtlich ihres Einflusses auf die Morphologie der Rußpartikel miteinander [Ouf 2010].

Beim TPP-Verfahren wird ein spezieller Probenträger, das TEM-grid, welches in einem Halter fixiert ist, über einen pneumatischen Antrieb in die Flamme gefahren. Die Rußpartikel werden auf dem TEM-grid abgeschieden, wobei die Flamme nur geringfügig gestört wird. Der Probenträger kann direkt in das Mikroskop eingeführt und im Anschluss untersucht werden. Ein ringförmiges TEM-grid besteht in der Regel aus Kupfer, kann jedoch auch aus Gold, Nickel, Beryllium, Kohlenstoff oder Platin sein. Es ist ein extrem feinmaschiges Netz mit einem Durchmesser von 3 mm. Es hat somit eine Oberfläche von etwa 7 mm<sup>2</sup> [Williams 2009]. Zudem kann das TEM-grid einseitig beschichtet werden, bei-

spielsweise mit aufgedampftem elementarem Kohlenstoff oder einem Siliziummonoxid-Film. Insbesondere durch eine Kohlenstoffbeschichtung sind die grids widerstandsfähiger gegenüber dem Elektronenstrahl im TEM, besitzen eine feine Hintergrundstruktur und sorgen für hochauflösende Bilder. Nachteil ist allerdings, dass die Kohlenstoffschichten sehr leicht oxidieren und daher nur kurzzeitig den Flammen ausgesetzt werden können.

Wird das TEM-grid in die Flamme eingebracht, dann bleiben die Rußpartikel aufgrund thermophoretischer Kraftwirkung darauf haften. Thermophorese (oder auch Thermomodiffusion) ist im Allgemeinen die Bezeichnung für die Bewegung von Teilchen, welche durch einen Temperaturgradienten verursacht wird. Sie kann grundsätzlich in allen Stoffen auftreten, lässt sich aber besonders gut bei Aerosolen beobachten.

Rußteilchen führen durch Stöße der umgebenden Gasmoleküle unregelmäßige Bewegungen aus. Wird eine kalte Oberfläche in die heiße, rußende Flamme eingebracht, bildet sich ein thermischer Gradient aus. Rußpartikel auf der heißen Seite stoßen öfter und heftiger mit den Gasmolekülen zusammen als auf der kühleren Seite. Folglich erfahren die Partikel eine Krafteinwirkung, welche weg von der Wärmequelle gerichtet ist, so dass die Partikel in Richtung der kühleren Oberfläche des TEM-grids wandern und sich dort anlagern [Hu 2004]. Die thermophoretische Probenahme beruht auf einer Temperaturdifferenz zwischen Aerosol und Oberfläche des TEM-grids. Somit kann der Vorgang nur so lange aufrechterhalten werden, bis sich die Oberfläche des grids der Temperatur der Flamme angepasst hat. Demzufolge ist die Verweilzeit des grids in der Flamme von großer Bedeutung. Sie muss einerseits lang genug sein, damit genügend Rußpartikel für eine signifikante Stichprobe gesammelt werden können. Andererseits aber auch kurz genug, um den, für das thermophoretische Prinzip notwendigen Temperaturgradienten zu gewährleisten. Typische Verweilzeiten des TEM-grids in der Flamme liegen im Bereich von 10 ms bis 120 ms [z. B. Hu 2004, Dobbins 1987, Ouf 2010]. Um das TEM-grid an der gewünschten Entnahmestelle in der Flamme zu platzieren, muss die Probenahmesonde durch die Flamme gefahren werden. Dabei erwärmt sich das grid bereits, weswegen die Fahrzeit so gering wie möglich sein sollte. Außerdem werden während des Herein- und Herausfahrens des TEM-grids in die/aus der Flamme bereits Partikel ungewollt gesammelt. Um dies zu verhindern, kann z. B. das TEM-grid während des Einfahr- und Ausfahrvorgangs geschützt werden [z. B. Lee 2008]. Hinzu kommt, dass die Rußpartikel sich umso stärker zu Agglomeraten zusammenschließen je länger die Verweilzeit des TEM-grids in der Flamme ist. Das grid sollte möglichst sehr genau und reproduzierbar in der Flamme positioniert werden.

Wie in Abbildung 3.15 in den eigenen TEM-Bildern zu erkennen ist, können Rußpartikel einzeln und in Kugelform (Bild links), aber auch als ein Konstrukt aus mehreren Kugeln, so genannten Aggregaten (Bild rechts), vorliegen. Die Morphologie der Partikel hängt unter anderem vom Brennstoff, den Verbrennungsbedingungen und dem Alterungsgrad des Rußes ab und beeinflusst in großem Maß mögliche nachfolgende chemische und physikalische Prozesse in der Flamme wie Oxidation, Koagulation, Kondensation etc. der Rußpartikel.



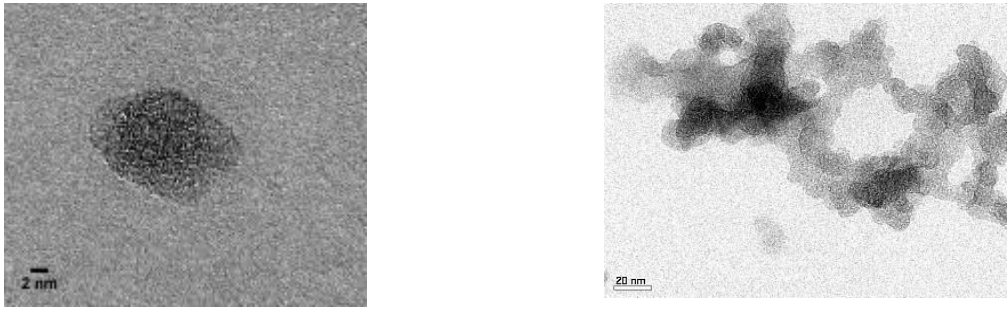


Abbildung 3.15: Beispiele für TEM-Bilder von Ethen-Ruß

Am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie Freiberg steht ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (TEM, Typ JEOL JEM 2200FS) zur Verfügung, welches für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Es wurden entsprechende TEM-grids (aus Kupfer, Durchmesser 3 mm, mit 10 nm - 15 nm dünner Kohlenstoffschicht, siehe Abbildung 3.16 links) als Probenträger verwendet, welche möglichst nur für eine sehr kurze Zeit in die Flamme eingebracht werden, sodass sich die Rußpartikel aufgrund von Thermophorese anlagern. Dafür wurde eine Probenahme-sonde entwickelt, welche in Abbildung 3.16 rechts gezeigt ist. In der Abbildung im mittleren Bild ist die stabile, verdrehsichere, temperaturbeständige, leichte Halterung zur Fixierung des TEM-grids zu sehen.

Nachdem das TEM-grid in der zu untersuchenden Höhe über der Brennerplatte exakt ausgerichtet wurde, wurde die gesamte Probenahme-sonde innerhalb von circa 100 ms mittels eines Zahnriemenantriebes in die gewünschte Position in der Flamme gefahren, wobei die Halterung mit dem TEM-grid in einem Keramikrohr ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Außendurchmesser 10 mm) geschützt ist, um eine vorzeitige Erwärmung und das vorzeitige Ablagern von Rußpartikeln zu vermeiden. Anschließend wurde das TEM-grid mittels eines elektromagnetischen Antriebes aus dem Schutzrohr heraus gefahren, verblieb 50 ms zur Probenentnahme in der Flamme, wurde wieder in das Schutzrohr zurück gefahren und innerhalb von circa 100 ms wurde die Sonde wieder in ihre ursprüngliche Position gebracht. Nach der Entnahme der Rußpartikel wurde das grid ausgebaut und trocken und sauber gelagert.



Abbildung 3.16: TEM-grid (links), Halterung für grid (Mitte), Probenahme-sonde mit Antrieb (rechts)

Es wurde statt des üblichen pneumatischen Antriebes ein elektromagnetischer Antrieb gewählt, da dieser verdrehsicher ist und eine konstante Verfahrensgeschwindigkeit erzielt werden kann.

Vor der Untersuchung der Rußprobe auf dem TEM-grid, wurde dieses bereits ins TEM eingebracht und unter Vakuum über Nacht gelagert, damit gasförmige Spezies ausdampfen können. Bei der TEM-Untersuchung wurden Bilder bei verschiedenen Auflösungen gemacht, um die Morphologie der Rußpartikel analysieren zu können. Außerdem wurden so viele Bilder erzeugt, dass die Größe und Anzahl der Partikel bei einer ausreichenden Anzahl an Stichproben (circa 500 Partikel) ermittelt werden konnten, sodass Rußpartikelgrößenverteilungen erstellt wurden, die mit denen aus den SMPS-Messungen verglichen wurden.

### 3.4 Gaschromatographie

In der Verbrennungsforschung werden beispielsweise Spezieskonzentrationen in Flammen messtechnisch erfasst, um chemische Reaktionsmechanismen zu entwickeln, welche die Basis für numerische Berechnungen von Verbrennungsprozessen sind. Mit Hilfe spezieller Flammendiagnostik können die Spezieskonzentrationen nicht nur nach der Verbrennungsreaktion, sondern auch innerhalb der Flamme detektiert werden. Dabei werden invasive und nicht-invasive Messmethoden unterschieden.

Zur Messung der Spezieskonzentrationen in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten vorgemischten Flammen wurde ein *Gaschromatograph (GC)* genutzt. Dafür muss eine repräsentative Gasprobe aus der Flamme entnommen werden, weswegen ein geeignetes Gasprobenahmesystem entwickelt wurde. Bevor die Eigenschaften des Probenahmesystems beschrieben werden, wird ein Überblick über die Einflüsse der in die Flammen eingebrachten Sonde auf Temperatur- und Konzentrationsprofile gegeben.

Die Entnahme einer Gasprobe aus der Flamme bietet die Möglichkeit eine Bandbreite von Verbrennungsspezies zum Teil zeitgleich zu messen. Typischerweise werden dafür Sonden aus Quarzglas eingesetzt, da dieses eine hohe Schmelztemperatur, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, eine hohe chemische Beständigkeit, einen kleinen thermischen Volumenausdehnungskoeffizient und eine optische Transparenz aufweist. Üblicherweise werden Schallsonden (z. B. [Egolfopoulos 2014, Gerasimov 2012, Skovorodko 2014, Kasper 2007, Struckmeier 2009]) oder Mikrosonden (z. B. [Frassoldati 2010\_1, Manti Sarathy 2013, Knyazkov 2009, Gersen 2005]) genutzt. Bei der Verwendung von Schallsonden wird die entnommene Gasprobe sofort stark expandiert, wodurch weitere chemische Reaktionen weitestgehend unterbunden und die Gaszusammensetzung „eingefroren“ werden. Dadurch ist im Gegensatz zu Mikrosonden nicht nur die Messung von stabilen Spezies, sondern auch von Verbrennungsradikalen möglich. Mikrosonden haben typische Innendurchmesser von 0,04 mm bis 1 mm und die Gasprobe wird unmittelbar nach Eintritt in die Sonde üblicherweise durch die indirekte Wärmeabgabe an einen Wasserkreislauf gekühlt.

In der Fachliteratur wurde bereits im Detail untersucht, welchen Einfluss die genutzten Gasprobenahmesonden auf die Temperatur- und Konzentrationsprofile in Flammen haben. Dabei wurden Messdaten, welche durch die Probenahme mit Sonden erhalten wurden, mit Ergebnissen aus Simulationen (z. B. [Gersen 2005, Gerasimov 2012, Deng

2015]) oder nicht-invasiven optischen Messverfahren verglichen (z. B. [McEnally 1999, Struckmeier 2009]). Knyazkov et al. [Knyazkov 2009] beschäftigten sich außerdem mit dem Vergleich von Schall- und Mikrosonden an derselben Brennerkonfiguration und Gururajan et al. [Gururajan 2014] haben den Einfluss von Sonden auf die Flammenchemie ausschließlich numerisch untersucht. Im Folgenden werden die wichtigsten Folgen der Verwendung von Probenahmesonden auf Temperaturprofil und Spezieskonzentrationsprofile zusammenfassend erläutert und an ausgewählten Beispielen verdeutlicht.

### **Beeinflussung des Temperaturprofils**

Durch das Einbringen von Sonden in eine Flamme kann es zur Absenkung der lokalen Flammentemperaturen von mehreren 100 K kommen [Struckmeier 2009, Skovorodko 2013]. Dabei ist die Stärke des Einflusses von der Art der Flamme, der Zone, aus der Gas entnommen wird, und der Sondengeometrie abhängig. Struckmeier et al. stellten fest, dass der Unterschied zwischen gestörtem und ungestörtem Temperaturprofil größer ist je näher sich die Sonde an der Brennerplatte befindet, sodass sich in der Vorwärmzone Differenzen von bis zu 200 K und in der Oxidationszone von bis zu 100 K ergeben [Struckmeier 2009].

Neben der Temperaturabsenkung kommt es durch die Sonde außerdem zu einer Verformung des Temperaturprofils. Dies äußert sich in kleineren Temperaturgradienten in der Vorwärmzone [Skovorodko 2013, Struckmeier 2009], wobei sich diese Kühleffekte nicht nur auf die Mittelachse, entlang der die Sonde positioniert ist, beschränken, sondern sie wirken sich auch in radialer Richtung aus [Struckmeier 2009].

Guarajan et al. [Gururajan 2014] führten direkte numerische Simulationen mit variablen Randbedingungen an den Bauteilen in der Peripherie einer vorgemischten Propan/Sauerstoff/Argon-Flachflamme mit einem Äquivalenzverhältnis von 2,3 bei einem Flammenumgebungsdruck von 50 mbar durch. Abbildung 3.17 verdeutlicht die Änderung der Strömungsverhältnisse, wenn sich eine Stabilisierungsplatte und eine konische Sonde in der Flamme befinden. Der weiße Keil an der Ordinatenachse der rechten Abbildung entspricht dabei der Sonde. Aufgrund der Verschiebung des Abgasauslasses an die Seite stellt sich eine deutliche Veränderung des Strömungsfeldes ein. Zusätzlich dazu ergeben sich ein Wärmeverlust an die Sonde und ein Sog durch deren Öffnung, wodurch sich eine Flammenstruktur ausbildet, welche von der angestrebten Eindimensionalität abweicht. Für die Konzentrationsmessungen ist lediglich die Änderung der Struktur stromaufwärts der Sonde (im Bild unterhalb) entscheidend. In diesem Bereich ist in Abbildung 3.17 rechts erkennbar, dass sich kurz vor der Sondenöffnung eine Art Einlaufbereich ausbildet, in welchem sich die Abstände zwischen den Stromlinien verkleinern. Dadurch wird verdeutlicht, dass Gas aus einem Querschnitt entnommen wird, der größer ist, als der Querschnitt der Sondenöffnung. In der Literatur wird diese Ausprägung auch als *superisokinetische* [Baron 2001] oder *hypokinetische* [Hinds 1999] Probenahme bezeichnet.

Außerdem zeigen die Ergebnisse in Abbildung 3.17, dass die Temperatur an der Spitze der Sonde im gestörten Fall geringer ist. Bei genauerer Betrachtung dieses Bereichs wurde festgestellt, dass allein die bloße Anwesenheit eines konischen Objekts mit

nicht-adiabater Eigenschaft wie einer realen Sonde eine nicht vernachlässigbare Auswirkung auf das Temperaturprofil stromaufwärts hat. Aufgrund des Absaugens durch die Sondenöffnung bei ansonsten adiabaten Verhältnissen entsteht eine geringere Absenkung des stromaufwärtigen Temperaturprofils mit kleinerer Reichweite. Jedoch kommt dann ein starker Einbruch der Temperatur in großer Nähe zur Sondenspitze hinzu. Im realen Fall überlagern sich die beiden Effekte, was die größte der beobachteten Temperaturstörungen bedeutet.

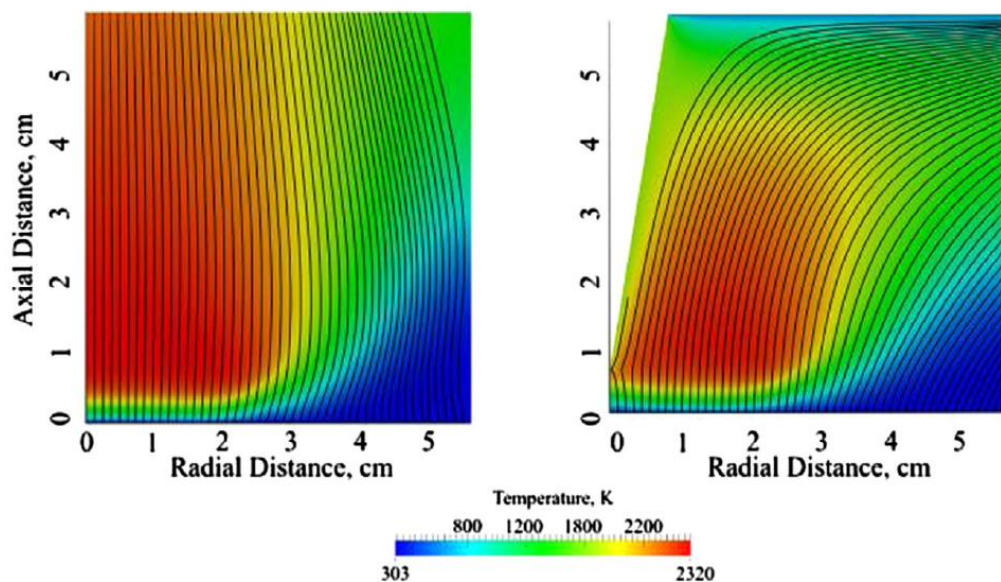


Abbildung 3.17: Stromlinien überlagert mit dem Temperaturprofil für den ungestörten Fall (links) im Vergleich zu einem gestörten Fall (rechts) mit Wärmeverlust an die Sonde sowie den Flansch und Sog durch die Sondenöffnung bei  $HAB = 6$  mm [Gururajan 2014]

### Beeinflussung der Konzentrationsprofile

Die Störung des Temperaturprofils steht in engem Zusammenhang mit der Veränderung der Konzentrationsprofile der Spezies, jedoch gibt es auch andere direkte Störeffekte, welche beispielsweise von Knuth [Knuth 1995] und Heitor et al. [Heitor 1993] untersucht bzw. zusammenfassend dargestellt wurden.

An der Oberfläche der Sonde wird die Rekombination von Radikalen in der Flamme gefördert. Heterogene Wandreaktionen an der äußeren Sondenoberfläche verringern die Konzentrationen, z. B. des OH-Radikals, stromaufwärts der Sondenöffnung [Stepowski 1981, Smith 1986, Hartlieb 2000]. Dieser Effekt ist im Inneren der Sonde vernachlässigbar gering [Yi 1985]. Die Sonde wirkt als Konzentrationssenke für Radikale, wodurch die Anzahl der Radikale, welche entgegen der Strömungsrichtung diffundieren, verringert wird. Aufgrund dessen kann weniger Wärme durch die stark exotherme Radikalrekombination stromaufwärts der Sonde freigesetzt werden als in ungestörten Flammen. Durch die katalytische Wirkung der Sondenoberfläche kann dieser vor allem thermische Effekt theoretisch verstärkt werden.

In der Reaktionszone einer Flamme weisen die Konzentrationsprofile signifikante Gradienten auf, wobei sich der gesamte Umsatz vieler Spezies zum Teil in einem Bereich von etwa 1 mm der Flamme vollzieht. Die Öffnungsdurchmesser vieler verwendeter Sonden liegen in derselben Größenordnung. Wird eine Spezies aus einem Bereich der Flamme mit einem steilen Profil entnommen, so repräsentiert die an einem Ort gemessene Konzentration lediglich den integralen Mittelwert der Konzentration entlang der Querschnittsfläche der Sondenöffnung. Vor allem bei Nicht-Linearität des realen Konzentrationsprofils (also insbesondere bei Extrema) ergibt sich daraus eine Verwischung [Deng 2015].

Obwohl die beiden beschriebenen Effekte die größten Auswirkungen auf die Konzentrationsprofile haben [Knuth 1995], ist es nach Smith unwahrscheinlich, dass die maximale betragliche Abweichung der gestörten Konzentrationsprofile jeglicher Spezies vom ungestörten Fall einen Faktor von zwei übersteigt [Smith 1995]. Die mögliche Beeinträchtigung ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

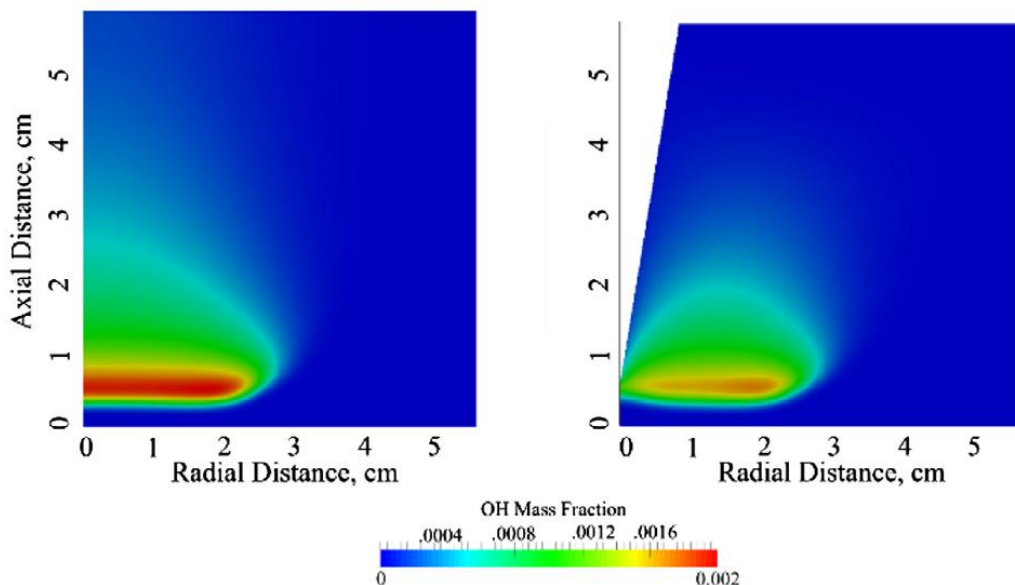


Abbildung 3.18: OH-Massenanteil-Profil für den ungestörten Fall (links) im Vergleich zu einem gestörten Fall (rechts) mit Wärmeverlust an die Sonde sowie den Flansch und Sog durch die Sondenöffnung [Gururajan 2014]

Die genannten Effekte der Verringerung der Temperatur und der Radikalkonzentrationen führen zu einem vergrößerten Abstand der Reaktions- und der Oxidationszone der Flamme von der Brenneroberfläche [Egolfopoulos 2014]. Die Sonde wirkt als Wärmesenke, wodurch sich die Vorwärmzone verlängert, da eine größere Verweilzeit benötigt wird, um die Aktivierungsenergie für die Startreaktionen der Verbrennung zu akkumulieren. In zahlreichen Literaturquellen wird beschrieben, dass Konzentrationsprofile in, durch Sonden beeinträchtigten Flammen im Vergleich zu ungestörten Flammen eine axiale Verschiebung in Strömungsrichtung aufweisen [Egolfopoulos 2014, Struckmeier 2009, Gerasimov 2012, Skovorodko 2013, Gersen 2005, Skovorodko 2014, Deng 2015]. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.19 gezeigt, in welcher drei unterschiedlich ermittelte Kon-

zentrationenprofile dargestellt sind: berechnet, ungestörte Flamme; berechnet, auf Basis eines Temperaturprofils, das durch die Messung mit einem Thermoelement ermittelt wurde und direkte Konzentrationsmessung mit MBMS.

Für die axiale Verschiebung zwischen ungestörten und gemessenen Profilen wurden in der Literatur Werte von beispielsweise 0,3 mm und 0,5 mm [Gerasimov 2012] über 1,3 mm [Gersen 2005] bis hin zu 5 mm [Frassoldati 2010\_1] angegeben. Es gilt als weitgehend akzeptiert, dass die gestörten Konzentrationsprofile durch die Verschiebung um mehrere Durchmesser der Sondenöffnung stromaufwärts (also an den Brenner heran) korrigiert werden können.

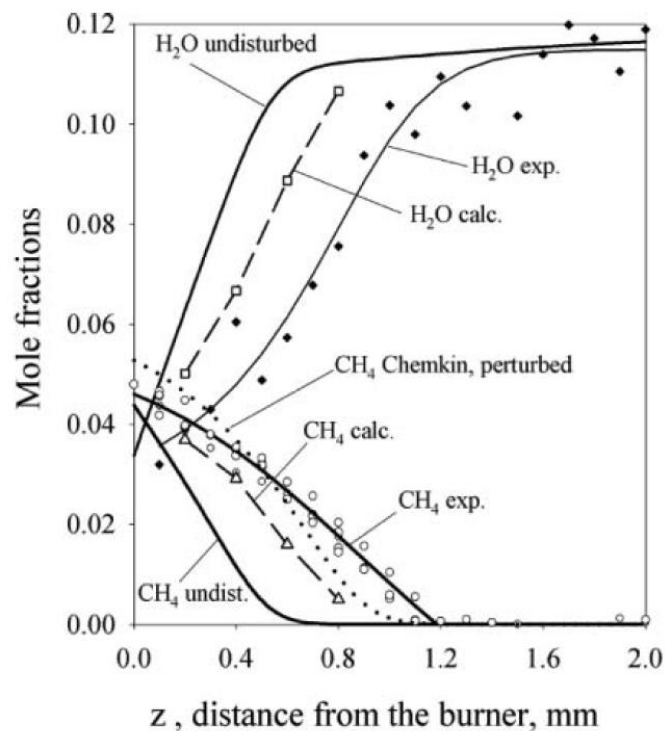


Abbildung 3.19: Vergleich der Konzentrationsprofile von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  für die Fälle (a) ungestört (undisturbed), (b) berechnet (calc.), (c) experimentell (exp.) in einer mageren, laminaren Methan-Flamme [Skovorodko 2013]

Speziell bei Konfigurationen mit Mikrosonden kann eine unzureichende Abkühlung der Gasprobe nach der Sonde eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen. Wenn die ablaufenden chemischen Reaktionen nicht ausreichend gequenchet werden und nach der Sonde weiterhin ablaufen, entsteht mit einer Verweilzeit von der Sonde bis zum Messgerät im Sekundenbereich eine nicht zu ignorierende Abweichung der Gaszusammensetzung. In der Literatur wurde diese mögliche Fehlerquelle bisher nicht explizit im Detail untersucht.

Neben der Verschiebung der Profile wurde in einigen Untersuchungen eine Verbreiterung bzw. Streckung der experimentellen Konzentrationsprofile gegenüber den simulierten oder optisch gemessenen festgestellt [Struckmeier 2009, McEnally 1999, Deng 2015]. Die Verformung kann einerseits durch den bereits angesprochenen Messfehler verursacht werden, der die Profile aufgrund der endlichen örtlichen Auflösung von Entnahmesonden

verwischt [McEnally 1999, Deng 2015]. Andererseits ist es denkbar, dass sich durch den Kühleffekt der Sonde eine Verlangsamung der Reaktionskinetik in der Flamme einstellt [McEnally 1996].

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die Beschleunigung des Gases in die Sondenöffnung hinein eine axiale Verschiebung der Entnahmeposition stromabwärts bewirkt. Darüber hinaus können Konzentrationsprofile, welche unter Verwendung von Entnahmesondern gemessen wurden, am Anfang der Flammenzone eine Streckung und im fortgeschrittenen Bereich eine Stauchung entlang der Flammenhöhe erfahren. Gründe hierfür sind die, bis in die Vorwärmzone hineinreichenden Effekte erhöhter Wärmeabfuhr durch die Sonde und verminderter Wärmefreisetzung in der Flamme aufgrund der Radikalrekombination an der Sonde.

Trotz der nicht unerheblichen Störeffekte zeigen annehmbare Übereinstimmungen zwischen nicht-invasiven laseroptischen und invasiven Messungen mit Sonden, dass die extraktive Probenahme recht genau sein kann, wenn die Störeffekte bewusst minimiert werden, d. h. der Öffnungsdurchmesser und der Innenwinkel der Sonde ausreichend klein sind [Struckmeier 2009]. Ein umfassendes und quantitatives Verständnis der Sondenefekte auf Flammen sowie eine allgemeingültige Vorschrift zur Korrektur der Störungen ist noch nicht vorhanden. [Egolfopoulos 2014]

### **Gasprobenahmesystem**

Das für die Bestimmung der Spezieskonzentrationen in den Flammen verwendete Gasprobenahmesystem ist in Abbildung 3.20 schematisch dargestellt. Die Gasprobe wird mittels einer Quarzglassonde (Innendurchmesser 1,2 mm, Außendurchmesser an der Spitze 1,3 mm, Spitze im Winkel von 30° geschliffen) an der gewünschten Position aus der heißen Flamme entnommen und auf eine Temperatur von circa 180°C in einem wassergekühlten Wärmeübertrager abgekühlt, wodurch ungewollte chemische Reaktionen in dem reaktiven Gas minimiert werden. Der Wärmeübertrager ist so konzipiert, dass die Gasprobe in der Sonde ab dem Punkt gekühlt wird, ab dem diese sich nicht mehr in der Flamme befindet. Um eine ausreichende Kühlung zu erreichen, muss der Durchmesser des Außenrohres des Wärmeübertragers signifikant größer sein als der Außendurchmesser der Sonde, was zur massiven Beeinflussung der Flamme führen würde.

Anschließend wird die Gasprobe durch einen beheizten SteinfILTER geleitet, um die enthaltenen Feststoffpartikel (Ruß) zu beseitigen, bevor es dann auf 3°C gekühlt und das Kondensatwasser abgeschieden wird. Eine Membranpumpe dient als Messgaspumpe zur Förderung des Gasstromes. Die Verweilzeit der Gasprobe in der Sonde bis zum Ort der Kühlung beträgt circa 1,2 ms, die gesamte Verweilzeit der Gasprobe von der Sondenspitze bis zum Auslass der Membranpumpe circa 10 s. Das komplette System ist an einer vertikalen Traverse angebracht, wodurch die Sonde verfahren werden kann und somit die Messung von axialen Speziesprofilen in der Flamme ermöglicht wird. Auf der Druckseite der Membranpumpe werden über ein T-Stück manuell Gasproben entnommen und in dafür vorgesehene Gasbeutel abgefüllt.



Vor jeder Versuchsreihe wurde das beschriebene Probenahmesystem im ersten Schritt am Versuchstand installiert und so positioniert, dass sich die Sondenspitze mittig über dem Brenner und im 90°-Winkel zur Brennerplatte befindet. Anschließend wurde der Nullpunkt ( $HAB = 0$  mm) eingestellt, indem der Brenner axial so verfahren wurde, dass zwischen Sondenspitze und Brennerplatte kein Platz mehr ist. Um Leckagen auszuschließen, wurde nach jeder Neuinstallation der Sonde ein Dichtheitstest durchgeführt. Während des Aufheizvorgangs und der Zündung des Brennstoff/Oxidator-Gemisches befand sich die Probenahmesonde außerhalb des Brennerbereichs. Die Membranpumpe zur Förderung des Messgasstromes und die Beheizung des Steinfilters wurden währenddessen in Betrieb genommen und der Kühlwasserstrom für den Wärmeübertrager eingestellt. Nachdem die zu untersuchende Flamme stationär war, wurde der Brenner so positioniert, dass aus der gewünschten Flammenhöhe die Gasprobe entnommen werden konnte. Das Gas wurde dabei, wie bereits beschrieben, in Gasbeutel auf der Druckseite der Pumpe geleitet und anschließend mittels Gaschromatograph analysiert. Bei Untersuchungen in stark rußenden Flammen kam es zeitweise zum Zusetzen der Sondenöffnung, sodass diese regelmäßig gereinigt werden musste.

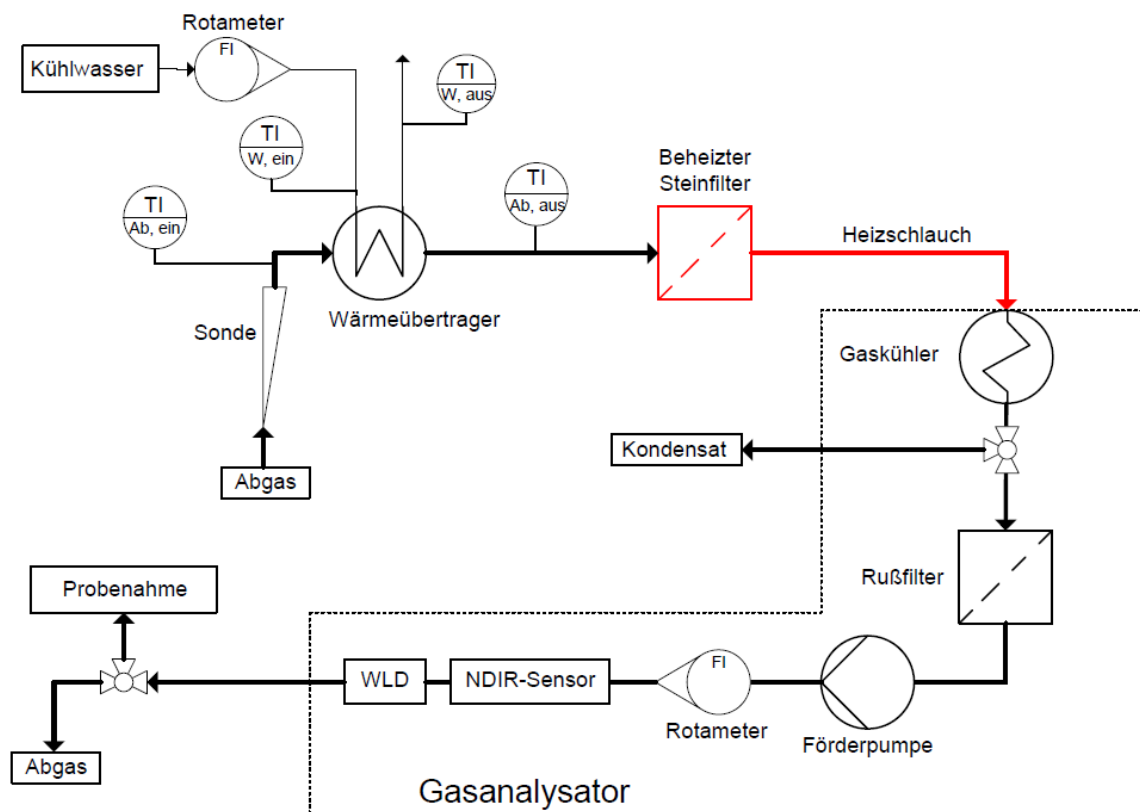


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des Gasprobenahmesystems zur Messung der Spezieskonzentrationen mittels GC

### Gaschromatograph

In dieser Arbeit wurde ein *Trace GC Ultra Gaschromatograph* der Firma *Thermo Scientific* mit Ventilofen (siehe Abbildung 3.20) verwendet. Dieser besitzt einen *Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)* zur Detektion von Permanentgasen ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ,  $N_2$ ) und



einen *Flammenionisationsdetektor (FID)* zur Detektion von organischen Verbindungen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

Um eine spezifische Trennung der Bestandteile zu gewährleisten, sind den Detektoren jeweils verschiedene Säulen vorgeschaltet. Für die Analyse mit dem FID wurde die Trennsäule *Rt-Alumina BOND/NaSO<sub>4</sub>* (Länge 30 m, Innendurchmesser 0,53 mm, Schichtdicke 10  $\mu\text{m}$ , Firma *Restek*) genutzt, welche für  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_5$ -Gemische spezifiziert ist, wobei auch höhere Kohlenwasserstoffe getrennt werden können. Die vom Hersteller angegebene Retentionsreihenfolge für die in dieser Arbeit gemessenen Kohlenwasserstoffe ist Methan  $\rightarrow$  Ethen  $\rightarrow$  Ethin  $\rightarrow$  Benzol. Dem WLD-Detektor ist die Trennsäule *Shin Carbon ST 100/120 NOC* (Länge 2 m, ID 0,53 mm, gepackte Säule, Firma *Restek*) vorgeschaltet, deren übliche Retentionsreihenfolge Wasserstoff  $\rightarrow$  Argon  $\rightarrow$  Kohlenstoffmonoxid  $\rightarrow$  Kohlenstoffdioxid ist. Für die Abscheidung von Wasserdampf und Verunreinigungen werden Vorsäulen vor den eigentlichen Trennsäulen genutzt. Mit Hilfe eines nachgeschalteten Saugkompressors wird das Probengas über jeweils ein Mehrwegeventil in die Probenkammer einer jeden Messstrecke gefüllt und anschließend schalten die Ventile um, so dass die zu untersuchende Probe über das Trägergas He 5.0 zu den Säulen geführt wird.

Um eine optimale Trennung der Gasprobe in ihre Bestandteile zu erreichen, ist die Entwicklung einer an die Spezies angepassten Trennmethode erforderlich. Dies wird durch das Variieren der Temperatur des Säulenofens und der Trägergasströmung über den Druck im System erreicht. Das Ziel dabei ist es, dass die Peaks der zu untersuchenden Komponenten getrennt im Chromatogramm vorliegen und die Messungen in einer akzeptablen Zeit durchgeführt werden können. Dafür wird der Druck im System verändert, der gleichzeitig für die Geschwindigkeit des Trägergases und damit für die Dauer der Analysezeit ausschlaggebend ist. Temperatur- und Druckverlauf für den FID der für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendeten Trennmethode sind in Abbildung 3.21 dargestellt, wobei der Temperaturverlauf für den WLD gleich ist.

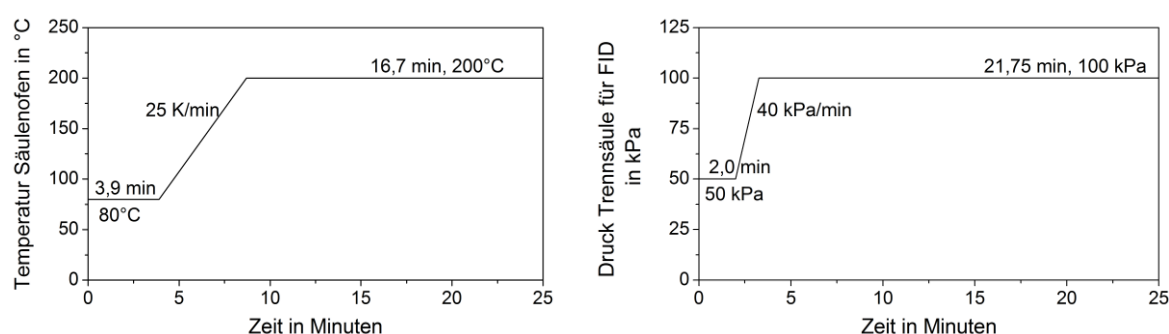


Abbildung 3.21: Temperatur- und Druckverlauf der Messmethode für den FID

Nachdem die chromatographische Trennung erfolgt ist und die getrennten Bestandteile der Gasprobe im Detektor analysiert wurden, wird das Messsignal in Form eines Spannungswertes an das Datenverarbeitungssystem weitergegeben. Dieses trägt den Spannungswert über die Zeit auf, wodurch das sogenannte Chromatogramm mit den jeweiligen Stoffpeaks entsteht. Diese Peaks haben theoretisch die Form einer Gaußschen Normalverteilung.

Im Nachhinein wertet die Software *ChromQuest 5.0* das Chromatogramm aus. Durch die im Vorfeld bekannten Retentionszeiten der zu untersuchenden Stoffe kann das Programm die entstandenen Peaks den Spezies zuordnen. Die Bestimmung der Konzentrationen der gemessenen Stoffe erfolgt über die Integration der jeweiligen Stoffpeaks. Durch eine Kalibrierung im Vorfeld mit Prüfgasen, deren Zusammensetzung bekannt ist, wird den durch die Integration der Peaks bestimmten Flächen eine bestimmte Konzentration zugeordnet. Mittels dieser Kalibrierungspunkte führt die Software für jeden Stoff eine Regression durch, mit welcher dann jeder beliebigen Integrationsfläche eine bestimmte Konzentration zugeordnet werden kann. Jede Gasprobe, also jeder der abgefüllten Gasbeutel, wird dreimal mittels GC vermessen, um schließlich den Mittelwert der Konzentrationsmessung zu bilden.

Die Berechnung der Messungenauigkeit der Spezieskonzentrationsmessung mit Hilfe des Gaschromatographen ist im Anhang A.6 zu finden.

### 3.5 Temperaturmesstechnik

Aufgrund dessen, dass die Flammentemperatur einen starken Einfluss auf die Verbrennungsreaktionen und somit auf die Rußbildung in Flammen hat (siehe Kapitel 2.2), wurden für die untersuchten Flammen axiale Temperaturprofile gemessen, welche teilweise auch für die numerischen Simulationen genutzt wurden. Zur Messung der Flammentemperatur wurde ein Mantelthermoelement vom Typ S (Thermopaar Pt10Rh-Pt, Außenmantel Pt10Rh) gemäß DIN IEC 584 genutzt, welches einen Durchmesser von 0,5 mm hat.

Für die Temperaturmessungen wurde das Thermoelement vor der Inbetriebnahme des Versuchsstandes in ein Stativ eingespannt, sodass es im 90°-Winkel zur Brennerachse positioniert werden konnte. Anschließend wurde der Brenner mittels der vertikalen und horizontalen Traverse so verfahren, dass sich die Spitze des Thermoelements direkt auf der Brenneroberfläche im Zentrum der Brennerplatte befindet, was der Nullposition entspricht. Für den Aufheizvorgang und die Zündung und Stabilisierung der Flamme wurde der Brenner so positioniert, dass sich das Thermoelement außerhalb der Flamme befindet. Um axiale Temperaturprofile zu messen, wurde der Brenner zuerst in vertikaler Richtung so verfahren, dass die Thermoelementspitze in der entsprechenden Höhe positioniert ist und dann in horizontaler Richtung bewegt, sodass die Flammentemperatur in der Brennerachse gemessen werden konnte. Die Verweilzeit der Thermoelementspitze in dieser Position betrug dabei circa 1 s. Eventuelle Rußablagerungen auf dem Thermoelement, welche zur Verfälschung des Messergebnisses führen können, wurden durch das Abbrennen in der heißen, nicht rußenden Flammenfront beseitigt. An jeder Position wurde die Temperatur dreimal gemessen und der Mittelwert gebildet, welcher strahlungskorrigiert wurde.

Das Thermoelement gibt während der Messung Wärme in Form von Strahlung an die Umgebung ab. Folglich entsteht ein Fehler bei der experimentellen Erfassung der Flammengastemperatur, sodass die gemessenen Temperaturen nicht den eigentlichen

Flammentemperaturen entsprechen. Den gemessenen Temperaturen zugrunde liegende Strahlungsverluste wurden auf Grundlage von Shaddix [Shaddix 1999] korrigiert. Die Berechnung dieser ist im Anhang A.6 detailliert beschrieben. In den Ergebniskapiteln dieser Arbeit wurden alle verwendeten Temperaturprofile entsprechend der beschriebenen Methode strahlungskorrigiert.

### **3.6 Visualisierung der Flammenstruktur**

#### **3.6.1 Chemilumineszenz**

Die spektroskopische Messung der Chemilumineszenz von angeregten Radikalen bietet in Verbrennungsprozessen eine optische Methode, die Struktur einer rußenden, eindimensionalen Flamme zu untersuchen. Die natürlich auftretenden angeregten Radikale interagieren direkt mit der Chemie der Flamme. Die Untersuchung der Flammenstruktur dient dazu die genaue Lage der Flammenfront und vor allem den Einfluss verschiedener verbrennungstechnischer Parameter, wie z. B. Äquivalenzverhältnis, Kaltgasgeschwindigkeit, Brennstoffzusammensetzung etc., auf die Flamme zu analysieren.

Lumineszenz wird auch als "kalte Strahlung" bezeichnet und ist als elektromagnetische Strahlung, welche ein System beim Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand emittiert, definiert. Das Emissionsspektrum ist ein diskretes Linienspektrum d. h., dass das Atom oder Molekül durch eine definierte Energie angeregt wird und es emittiert genau diese, wenn es den Anregungszustand verlässt. Die benötigte Energie ist charakteristisch für die Moleküle, sodass diese basierend auf ihrem Emissions- bzw. Absorptionsspektrum bestimmt werden können [Demtröder, 2007].

Die Chemilumineszenz ist ein spezieller Fall der Lumineszenz, wobei die Anregungsenergie der Elektronen durch eine chemische Reaktion induziert wird. Das Eigenleuchten der Flamme kann teilweise darauf zurückgeführt werden, dass die Elektronen aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand zurückkehren und dabei Photonen emittieren. Der entsprechenden Spezies bzw. dem Radikal wird ein \* angehängt um den angeregten Zustand formal auszudrücken. Die chemische Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte [De Leo, 2007] und die Verbrennungstemperatur [Blevins, 1998] bestimmen dabei maßgeblich die Intensität der Chemilumineszenz. Die angeregten Moleküle können ihre Energie entweder durch die Emission von Photonen oder durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen abgeben, wobei die gesamte Energie in kinetische Energie umgewandelt wird. Diese Art des Energieverlustes wird "nicht reaktive Kollisionslöschung" (Quenching) genannt. Des Weiteren sind angeregte Moleküle auch in der Lage an chemischen Reaktionen teilzunehmen und ihre Energie auf diese Weise abzugeben. Diese Abgabe wird "reaktive Kollisionslöschung" genannt [Atkins, 2009]. Die Summe von Emission und Quenching der angeregten Moleküle ergibt die absolute Konzentration der angeregten Spezies.

Die Chemilumineszenz in Flammen kann als optische Signatur eines Verbrennungsprozesses angesehen werden. In Abbildung 3.22 ist beispielhaft ein typisches Spektrum einer Methan-Luft-Flamme dargestellt. Es wird deutlich, dass das Eigenleuch-

ten der Flamme hauptsächlich durch die Radikale  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  und  $\text{C}_2^*$  und das Molekül  $\text{CO}_2^*$  hervorgerufen wird. Die zweiatomigen Radikale emittieren in einem engen spektralen Band. Das  $\text{OH}^*$ -Radikal emittiert hauptsächlich im UV-Bereich bei circa 310 nm. Die Verweilzeiten von angeregten  $\text{OH}^*$ -Molekülen liegen typischerweise in einer Größenordnung von  $10^{-6}$  s bis  $10^{-8}$  s [Gaydon 1974]. Die Übergänge des  $\text{CH}^*$ -Radikals sind schwach bei 390 nm ( $\text{CH}(\text{B-X})$ ) und stark bei 420 nm ( $\text{CH}(\text{A-X})$ ) zu finden, wobei letzterer für das typische blaue Flammenleuchten verantwortlich ist. Die Emissionen des Radikals  $\text{C}_2^*$ , auch Swan-Band genannt, liegen bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 430 nm bis 600 nm. Das dreiatomige Molekül  $\text{CO}_2^*$  emittiert hingegen in einem relativ breiten Spektrum von circa 270 nm bis 550 nm [Lauer 2010]. Durch spektrale Filterung kann das Eigenleuchten einzelner Radikale selektiert werden.

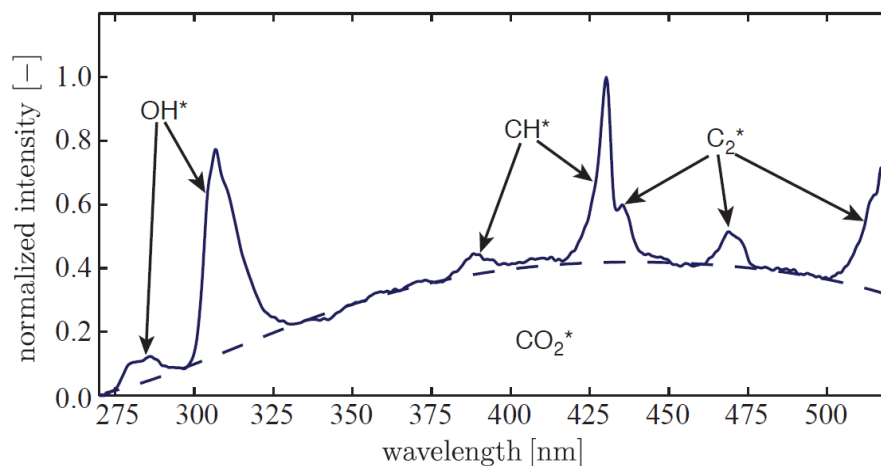


Abbildung 3.22: Typische spektrale Verteilung der emittierten Chemilumineszenz einer atmosphärischen Methan/Luft-Flamme [Lauer 2011]

Die Untersuchung angeregter Spezies wurde erstmals 1974 durchgeführt [Gaydon 1974], doch trotz dieses langen Zeitraumes ist es nicht gelungen, die detaillierten Reaktionsmechanismen eindeutig zu bestimmen. Der Grund hierfür ist, dass die Reaktionen der angeregten Spezies nur eine untergeordnete Rolle im Gesamtprozess spielen und nur indirekt mit den Hauptreaktionen der Verbrennung interagieren [Kathrotia 2011]. Im Rahmen der Arbeit werden die Radikale  $\text{OH}^*$  und  $\text{CH}^*$  detektiert, deswegen wird im Folgenden nur auf die Bildungsmechanismen dieser Radikale bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eingegangen.

### **$\text{OH}^*$ -Bildungsmechanismus**

Die Hauptbildungsreaktionen für angeregte  $\text{OH}^*$ -Radikale bei der Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe sind [Gaydon 1974, Najm 1998, Kojima 2005]:



Die  $\text{OH}^*$ -Intensität wird direkt vom Äquivalenzverhältnis beeinflusst. Mit steigendem Äquivalenzverhältnis sinkt die Konzentration von  $\text{OH}^*$  in unterstöchiometrischen Flam-

men, was in Versuchen mit Methan/Luft-Flammen beobachtet werden konnte [Kathrotia 2011]. Diese Tendenz wird damit begründet, dass einerseits der Hauptvorläufer des OH\*-Radikals, das CH-Radikal, mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis im brennstoffreichen Bereich abnimmt und dadurch der Hauptreaktionsweg nach Gleichung 3.32 gehemmt wird [Thoman 2000]. Andererseits findet, bedingt durch die Verringerung des für die Verbrennung zur Verfügung stehenden Sauerstoffs, eine Abkühlung der Flamme statt. Durch die Senkung der Verbrennungstemperatur kommt es zu einer Verringerung der Konzentration von Zwischenprodukten [Blevins 1998]. Darüber hinaus konnte für laminare Methan/Luft-Flammen gezeigt werden, dass der Ort der maximalen Wärmefreisetzung annähernd dem Maximum der Radikalemission entspricht [Kathrotia 2011].

### CH\*-Bildungsmechanismus

Im Gegensatz zur OH\*-Bildung ist für die Bildung von CH\* nicht eindeutig geklärt, welche die Hauptvorläufer sind, da es sich als schwierig erweist, die Zwischenprodukte bei der Bildung von CH\* zu messen. Generell kommen für die Bildung von CH\* drei Reaktionsmechanismen in Frage [Bowman 1968, Bulewicz 1970].



Die wichtigsten Vorläufer sind C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H und C<sub>2</sub> (Abbildung 3.23) [Kathrotia 2011]. Für die Konzentration von Ethin gilt, dass diese mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis steigt und vor allem in rußenden Flammen sehr hoch ist, da Ethin als einer der wichtigsten gasförmigen Rußvorläufer zählt (siehe Kapitel 2.2).

Wie in Gleichung 3.38 bis Gleichung 3.40 ersichtlich, ist Ethin der direkte Vorläufer von HCCO, CH<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H, welche wiederum die unmittelbaren Vorläufer der angeregten Radikale sind [Dias 2005]. Die Konzentration von C<sub>2</sub> in der Flamme nimmt mit steigendem Äquivalenzverhältnis ab [Kathrotia 2011].



Auch für CH\* ist eine Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis des Verbrennungsprozesses festzustellen. Analog zu OH\* sinkt die Konzentration von CH\* im brennstoffreichen Bereich mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis. Weiterhin kann auch die Emission von CH\* als Indikator für den Ort der maximalen Wärmefreisetzung in einer Flamme genutzt werden. Dabei ist zu beachten, dass der Abstand vom Ort des Maximums der Emission zum Ort der Wärmefreisetzung in der Flamme verglichen mit OH\* größer ist [Kathrotia 2011]. Die angeregten Radikale CH\* und OH\* weisen somit tendenziell dasselbe Verhalten auf. In Abbildung 3.24 wird deutlich, dass OH\* in der Verbrennungszone früher entsteht als CH\*.

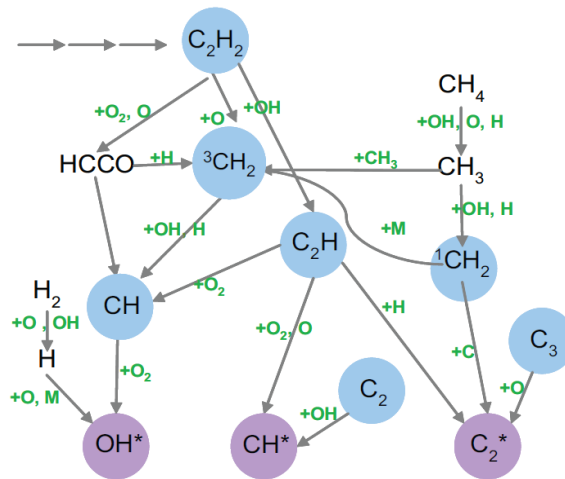


Abbildung 3.23: Reaktionsschema zur Bildung der Chemilumineszenz-Spezies ausgehend vom Hauptvorläufer Ethin [Kathrotia 2011]

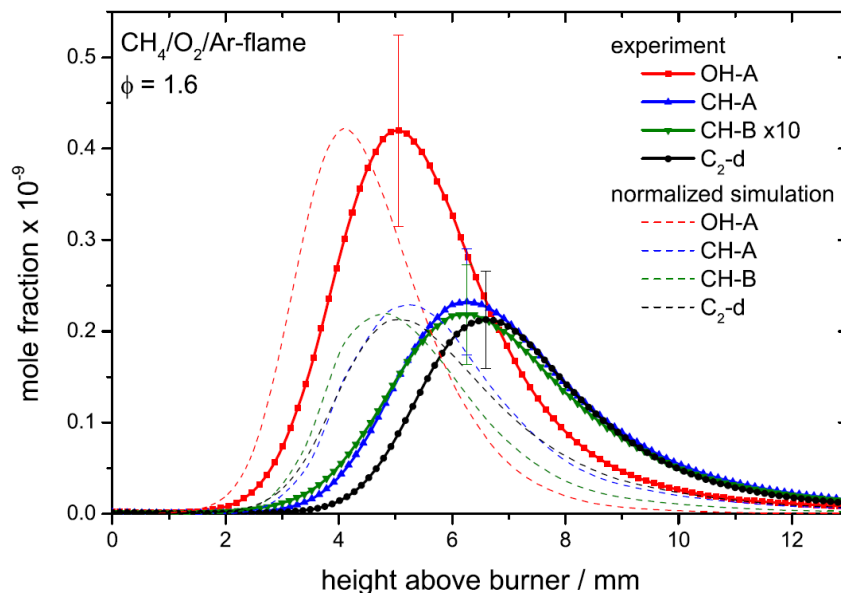


Abbildung 3.24: Konzentrationsprofile von Chemilumineszenz-Spezies einer Methan/Sauerstoff-Flamme bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen [Nau 2012]

Berg et al. [Berg, 2000] stellten diese Tendenz ebenfalls fest und zeigten in ihren Messungen, dass die Bildung des CH-Radikals bezogen auf die Flammenhöhe vor der des OH-Radikals stattfindet. Diese spätere Bildung von OH führt aus zwei Gründen dazu, dass  $CH^*$  später gebildet wird: einerseits wird  $CH^*$  entsprechend Gleichung 3.35 direkt aus OH gebildet und andererseits aus dem Vorläufer  $C_2H$ , welcher wiederum entsprechend Gleichung 3.40 erst entsteht, wenn OH zur Verfügung steht. Diese Erkenntnis erklärt die Beobachtung von Kathrotia et al., dass die Abstände der Maxima von  $CH^*$ - und  $OH^*$ - Chemilumineszenz bezogen auf den Ort der Wärmefreisetzung sich minimal unterscheiden [Kathrotia, 2012].

### Optischer Messaufbau

Die Vorteile der spektroskopischen Untersuchung der ultravioletten und sichtbaren Strahlung des Verbrennungsprozesses ergeben sich aus der berührungslosen Diagnose der Flamme ohne Beeinflussung oder Wechselwirkung mit der Strömung bzw. der Flamme. Aufgrund der Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften der Flamme kann die dabei detektierte selektive Strahlungsintensität definierten Radikalen bzw. Zwischenprodukten des Verbrennungsprozesses zugeordnet werden. Somit können Aussagen zur Struktur der Flamme sowie zur Wärmefreisetzung und zur Lokalisierung der Reaktionszone gemacht werden [Gaydon 1974]. Die Messmethode zeichnet sich durch einen vereinfachten Messaufbau im Vergleich zu laseroptischen Messmethoden aus, jedoch erlaubt sie nur eine integrale Messung der Strahlungsintensität entlang der optischen Weglänge. Weiterhin kann eine quantitative Aussage nur eingeschränkt abgeleitet werden, da die Bestimmung der absoluten Konzentration der angeregten Spezies mittels Experiment eine gründliche Kalibrierung des Messsystems voraussetzt.

Zur Detektion der Chemilumineszenz der angeregten Radikale wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein optisches Kameradiagnosesystem verwendet, welches in Abbildung 3.25 dargestellt ist.

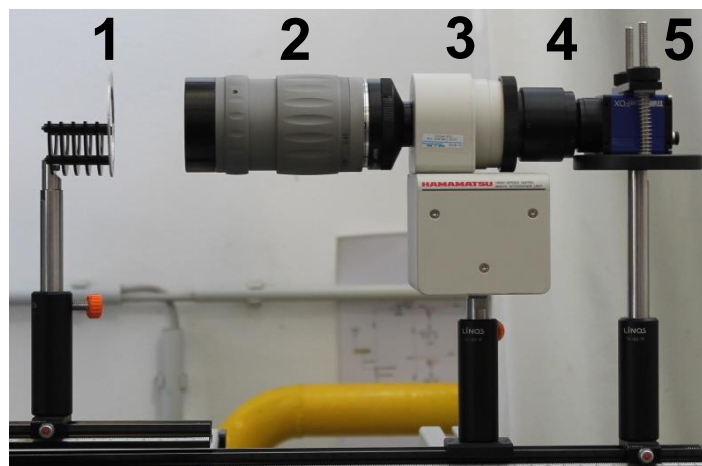


Abbildung 3.25: Aufbau des Messsystems zur Chemilumineszenz-Detektion bestehend aus 1-Filterhalter, 2-Objektiv, 3-Bildverstärker, 4-Sammellinse, 5-CCD-Kamera

Es besteht aus einem Filterhalter (1) der Firma *Edmund Optics* zur Aufnahme der Bandpassfilter, einem UV-Objektiv (2) der Firma *Sodern*, Typ *100F/2.8 UV lens type CERCO® 2178*, Einsatzbereich 220 nm - 900 nm, einem Bildverstärker (3) der Firma *Hamamatsu*, Typ *C9546-03* (unkalibriert), mit nachgeschalteter Sammellinse (4) sowie einer CCD-Kamera (5) der Firma *Matrix Vision*, Typ *mvBlueFox 224-G* (Software *wxPropView*). Das Bildformat betrug 1600 x 1200 Pixel bei einer Aufnahmerate von 8,5 Bildern pro Sekunde und einer Bildtiefe von 8 Bit. Es wurden jeweils 50 Bilder pro Flamme aufgenommen und mittels der Software *Dynamic Studio* der Firma *Dantec* gemittelt. Das gemittelte Bild wurde in ein *Matlab*-Programm eingelesen, welches die vertikale Intensitätsverteilung der Mitte des Bildes und somit das axiale Intensitätsprofil des jeweils untersuchten Radikals ausgibt. Da die Kalibrierung des Bildverstärkers mit den gegebenen Mittel zum Zeit-

punkt der Arbeit nicht möglich war, wurden im Rahmen der Arbeit qualitative Verläufe der Intensität für die Radikale betrachtet, um Abhängigkeiten mit wichtigen verbrennungstechnischen Parametern abzuleiten. Eine mögliche Kalibrierung eines Kamerasystems wird bei Smith et al. beschrieben [Smith 2002]. Die eingesetzten Bandpassfilter für OH\* und CH\* weisen die in Tabelle 3.2 dargestellten charakteristischen Eigenschaften auf.

Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Filter mit den charakteristischen Eigenschaften

	OH*	CH*
Firma	<i>Dantec</i>	<i>Edmund Optics</i>
Maximum Transmission in nm	318	430
maximaler Transmissionsgrad in %	59	≥ 85
FWHM (Halbwertsbreite) in nm	26	10

### 3.6.2 Rußleuchten

Die Wärmestrahlung stellt neben der Chemilumineszenz den zweiten Anteil am Eigenleuchten einer Flamme dar. Unter Wärmestrahlung, auch thermische Strahlung genannt, wird das Emittieren elektromagnetischer Wellen bedingt durch die Temperatur des Festkörpers verstanden. Die Emission der elektromagnetischen Strahlung wird dabei durch kinetische Energie bzw. Zusammenstöße der Atome ausgelöst. Das Emissionsspektrum eines strahlenden Körpers ist im Gegensatz zur Lumineszenz kontinuierlich [Polifke, 2005]. Als Bezugsgröße zur Bestimmung der Wärmestrahlung dient der "schwarze Körper". Die maximal mögliche Intensität, bei gegebener Temperatur, lässt sich dem "schwarzen Strahler" zuordnen. Dieser ist ein idealisierter Körper, welcher die einfallende Strahlung vollkommen absorbiert und undurchsichtig ist. Er besitzt daher einen Reflexionsgrad und Transmissionsgrad von null. Die Lage des Emissionsspektrums eines solchen Körpers ist allein abhängig von seiner Temperatur und verschiebt sich bei Anstieg dieser zu kürzeren Wellenlängen (siehe Abbildung 3.26).

Rußpartikel verursachen in der Nachbrandzone des Verbrennungsprozesses einen Teil des Eigenleuchtens der Flamme, das sogenannte Rußleuchten (RL). Die Intensität der Strahlung ist dabei maßgeblich abhängig von dem Volumen der Partikel und der Temperatur des Prozesses. Das spektrale Emissionsspektrum der Rußteilchen entspricht dabei annähernd dem des schwarzen Strahlers. Dies ist damit zu begründen, dass Ruß einen Emissionsgrad von 0,96 aufweist [Klapötke 2009]. Da die Emission des Rußleuchtens in einem breiten Wellenlängenbereich erfolgt und dieser abhängig von der jeweiligen Temperatur ist, können unterschiedliche Filter verwendet werden. Die Messung der Intensität des Rußleuchtens wurde für diese Versuchsreihe bei einer Wellenlänge von 586 nm durchgeführt. Diese Wellenlänge wurde genutzt um außerhalb der Chemilumineszenzmissionen zu sein und außerdem stand ein entsprechender Filter zur Verfügung.



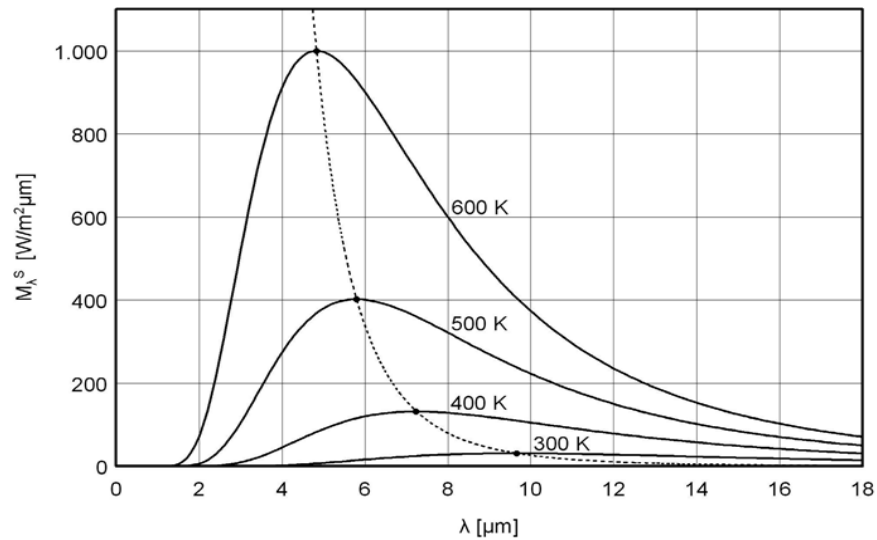


Abbildung 3.26: Planck'sches Strahlungsspektrum: Spezifische spektrale Ausstrahlung eines schwarzen Körpers in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge [VDI Wärmeatlas 2006]

Der verwendete messtechnische Aufbau, die Vorgehensweise bei der Messung und die Auswertung für die Untersuchungen zum Rußleuchten in den Flammen entsprechen denen für die Untersuchungen zur Chemilumineszenz, welche bereits im Detail beschrieben wurden. Einzige Ausnahme ist der verwendete Filter. Um das Rußleuchten zu selektieren, wurde ein Filter der Firma *Edmund Optics* mit dem Maximum der Transmission bei einer Wellenlänge von 568 nm, einem maximalen Transmissionsgrad von  $\geq 85\%$  und einer Halbwertsbreite von 10 nm verwendet.

## 4 Numerische Methoden

Die numerischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nur mit dem Referenzbrennstoff Ethen und für die Beimischung von Ethanol zum Ethen durchgeführt, da die Untersuchung langkettiger Brennstoffe wie Isooktan oder Butanol die Verwendung eines entsprechenden kinetischen Reaktionsmechanismus erfordert, welcher den Zerfall der Ausgangsstoffe in ihre kurzkettigen Bestandteile beschreibt. Die Bildung der Rußvorläufer wird stark davon bestimmt, welche Bestandteile das sind und in welcher Größenordnung diese vorliegen. Außerdem hat die Qualität des Reaktionsmechanismus einen signifikanten Einfluss auf die Genauigkeit der Rußberechnung. Dabei spielt sowohl die Beschreibung der klassischen Reaktionspfade vom Brennstoff hin zu den Reaktionsprodukten als auch die möglichst genaue Darstellung der Profile der Rußvorläufer eine große Rolle.

Für die numerischen Untersuchungen wurde die Software *Chemkin-PRO* der Firma *Reaction Design* verwendet. Dabei wurde zur Berechnung von Gleichgewichtszuständen das 0-dimensionale Reaktormodell *Chemical Phase and Equilibrium Calculator* und zur Berechnung der axialen Temperatur-, Gasphasenspezies- und Rußprofile das Reaktormodell *Premixed Laminar Burner-Stabilized Flame* genutzt. Letzteres wurde für numerische Untersuchungen von stationären, laminaren, eindimensionalen Vormischflammen entwickelt, wurde in der Literatur schon häufig für ähnliche Problemstellungen verwendet [Zhao 2003\_2, Abid 2006, Singh 2006] und ist deshalb für die Simulationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit geeignet. Für die Berechnungen muss neben der Zusammensetzung des Brennstoff/Oxidator-Gemisches und des Massenstroms der Edukte auch ein Temperaturprofil vorgegeben werden. Dieses kann entweder intern über die Lösung der Energieerhaltungsgleichung berechnet werden oder ein gemessenes Temperaturprofil wird verwendet. Letzteres hat den Vorteil, dass Effekte wie Wärmeverluste bereits automatisch berücksichtigt werden, weshalb in dieser Arbeit immer das gemessene und strahlungskorrigierte Temperaturprofil der Flammen für die numerische Simulation genutzt wurde.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Gas- und Rußphasenmodellierung mit den wichtigsten Gleichungen zusammenfassend beschrieben. Im Anschluss daran werden die verwendeten Reaktionsmechanismen kurz erläutert. Die Ergebnisse der notwendigen numerischen Vorbetrachtungen werden am Ende dieses Kapitels gezeigt.

### 4.1 Gasphasenmodellierung

Die Verbrennungsreaktionen in der Gasphase resultieren aus einer Vielzahl verschiedener physikalischer und chemischer Prozesse. Diese komplexen chemisch reaktiven Strömungen können mit den in diesem Abschnitt gezeigten Gleichungen mathematisch beschrieben werden.

Im Ergebnisteil dieser Arbeit wird an vielen Stellen die Gleichgewichtszusammensetzung des Flammengases für bestimmte Berechnungen bzw. die Auswertung der eigenen Ergebnisse herangezogen. Die Berechnung erfolgt mit dem Reaktormodell *Chemical*

*Phase and Equilibrium Calculator*, welches den klassischen Ansatz zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes beinhaltet. Dieser besteht in der Minimierung der freien Energie (Gibbsenergie). Details zu diesem Algorithmus sind in [Chemkin 2012] zu finden. Die Gleichgewichtsberechnungen wurden jeweils für die gemessene und strahlungskorrigierte Temperatur der Flamme in einer Höhe von 10,5 mm durchgeführt.

Zur Bestimmung der wichtigsten Eigenschaften einer reaktiven Strömung, wie z. B. Temperatur, Druck und Spezieskonzentration, müssen die Erhaltungssätze der Gesamtmasse, der Speziesmasse, des Impulses sowie der Enthalpie bilanziert werden.

Um die in dieser Arbeit untersuchten laminaren, stationären Vormischflammen mathematisch beschreiben zu können, werden entsprechend [Warnatz 2006] Annahmen getroffen, wie z. B. dass sich die Flamme eindimensional ausbreitet, keine äußeren Kräfte auf die Flamme wirken und der Druck konstant ist. Es ergeben sich die Erhaltungsgleichungen wie folgt [Warnatz 2006]:

### Erhaltungsgleichung der Gesamtmasse

Mithilfe der Kontinuitätsgleichung kann die Massenerhaltung in einem System beschrieben werden. Die Gleichung sagt aus, dass die Masse in dem betrachteten System weder abgebaut noch generiert werden kann. Die zeitliche Änderung der Dichte in einem Kontrollvolumen entspricht dem konvektiven Transport der Masse:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0 \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Dabei steht  $\rho$  für die Dichte und  $u$  für die Strömungsgeschwindigkeit. Der erste Summand beschreibt die zeitliche Änderung der Dichte, weswegen dieser für die stationäre Flamme null ergibt. Es gilt:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0 \quad \rightarrow \quad \dot{M} = \rho u A \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Der Massenstrom  $\dot{M}$  und die Querschnittsfläche  $A$  sind gegebene Größen, sodass über die Dichte für jeden Punkt in der Flamme die Geschwindigkeit  $u$  berechnet werden kann.

### Erhaltungsgleichung der Speziesmasse

Aufgrund von Transportvorgängen und chemischen Reaktionen der Spezies ändert sich die Masse dieser entsprechend der folgenden Erhaltungsgleichung:

$$\dot{M} \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho A Y_i V_i) - A \dot{w}_i W_i = 0 \quad (i = 1, \dots, I) \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Dabei ist  $Y_i$  der Massenanteil,  $\dot{w}_i$  die molare Produktionsrate und  $W_i$  das Molekulargewicht der Spezies  $i$ . Der erste Term beschreibt die Konzentrationsänderung der Spezies  $i$  aufgrund von Konvektionsvorgängen und der mittlere Term gibt die Konzentrationsänderung entlang der Ortskoordinate  $z$  aufgrund von Diffusionsvorgängen wieder, wobei  $V_i$  die Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies  $i$  durch die Gasmischung ist. Der dritte Term beschreibt den chemischen Quellterm, welcher die Bildung und den Verbrauch der Spezies  $i$

durch chemische Reaktionen beachtet. Die molare Produktionsrate resultiert dabei aus der Kombination mehrerer chemischer Reaktionen. Unter der Annahme, dass jede Reaktion dem *Massenwirkungsgesetz* und dem modifizierten *Arrheniusgesetz* folgt, kann die molare Produktionsrate bestimmt werden.

### Erhaltungsgleichung der Energie

In der Energieerhaltungsgleichung wird die zugeführte Energie der abgeführten Energie bilanziell gegenübergestellt:

$$-\frac{1}{c_p} \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda A \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \left( \frac{A}{c_p} \sum_{i=1}^I \rho Y_i V_i c_{p,i} + \dot{M} \right) \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{A}{c_p} \sum_{i=1}^I \dot{w}_i h_i W_i - \dot{q} = 0 \quad \text{Gleichung 4.4}$$

Der erste Term beschreibt die Änderung der Energie aufgrund von Wärmeleitungsprozessen mit  $\lambda$  als Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches. Der mittlere Term steht für den konvektiven Energietransport, wobei  $c_p$  die Wärmekapazität des Gases ist. Die durch chemische Reaktionsvorgänge freigesetzte Energie wird im dritten Term der Energieerhaltungsgleichung wiedergegeben und der Energieverlust aufgrund von Strahlungseffekten im letzten Term. Dieser ist null, wenn von einem adiabaten Zustand ausgegangen wird.

Die Berechnung der Transportvorgänge Wärmeleitung und Diffusion in der Flamme erfolgt in *Chemkin-PRO* mit Hilfe des implementierten Mischungsgemittelten Modells (engl. *mixture-averaged transport*). Es berechnet die Wärmeleitfähigkeit sowie den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von den stoffmengen- bzw. den massengewichteten Mittelwerten bei gegebener Temperatur und Konzentration.

Da die Annahme getroffen wurde, dass im gesamten System ein konstanter Druck herrscht und weil die Geschwindigkeitskomponente bereits über die Kontinuitätsgleichung bestimmt wurde, muss der Impulserhaltungssatz für die mathematische Modellierung der untersuchten Flammen nicht zusätzlich gelöst werden.

## 4.2 Rußphasenmodellierung

Ruß besteht aus einer Vielzahl von festen Partikeln mit unterschiedlicher Form und Größe und kann somit im Gegensatz zu gasförmigen Spezies nicht durch eine einzige Erhaltungsgleichung beschrieben werden. Für jede Partikelgröße und -form  $i$  gibt es eine Bilanzgleichung, welche in der folgenden Populationsbilanzgleichung dargestellt ist [Mauss 1994\_1, Mauss 1995]:

$$\rho u \frac{\partial \left( \frac{N_i}{\rho} \right)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_i \frac{\partial \left( \frac{N_i}{\rho} \right)}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( 0,55 u \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} N_i \right) + S(N_i) \quad \text{Gleichung 4.5}$$

mit  $i = 1, \dots, \infty$

$N_i$  symbolisiert hierbei die Teilchendichte der Partikel aus der Klasse  $i$ . Die linke Seite der Bilanzgleichung beschreibt den konvektiven Stofftransport. Durch den ersten Term auf der rechten Seite der Gleichung wird die Partikeldiffusion beschrieben, wobei der

Diffusionskoeffizient  $D_i$  proportional zu  $d^{-2}$  ist (mit  $d$  als Partikeldurchmesser). Daraus folgt, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser der Diffusionskoeffizient abnimmt, sodass die Partikeldiffusion gegenüber dem konvektiven Stofftransport immer mehr an Bedeutung verliert. Der zweite Term auf der rechten Seite charakterisiert die Teilchenbewegung aufgrund von thermophoretischen Prozessen und der dritte Term umfasst die physikalischen und chemischen Quellterme. Hierzu zählen die Vorgänge Partikelbildung, Kondensation von Gasmolekülen auf Rußteilchen, Koagulation von Partikeln, chemische Oberflächenwachstumsvorgänge sowie Partikeloxidation.

Rußpartikel können innerhalb kürzester Zeit von einfachen Kohlenwasserstoffen zu Partikeln mit mehr als  $10^6$  C-Atomen anwachsen. Die Bilanzgleichung müsste für eine unendliche Anzahl  $i$  an Teilchenklassen gelöst werden um die Dynamik der Partikelgrößenverteilung möglichst exakt zu beschreiben. Aufgrund des damit verbundenen hohen Rechenaufwandes ist dies nicht realisierbar, weswegen verschiedene vereinfachende Modellansätze zur Beschreibung der Rußpopulation in Flammen entwickelt wurden:

- Sectional Method [Richter 2005, Gelbard 1980\_1, Gelbard 1980\_2],
- Momentenmethode [Frenklach 1987],
- Galerkin Methode [Wulkow 1996] und
- Monte Carlo Methode [Balthasar 2003, Zhou 2012].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird nur die Sectional Method genutzt, welche im Folgenden erläutert wird.

### Sectional Method

Die Sectional Method ist ein Ansatz zur Modellierung der Rußbildung, welcher auch im Programmpaket *Chemkin Reaction Design* implementiert ist. Das Grundprinzip besteht darin, nicht jede Größenklasse  $i$  einzeln, sondern die Populationsbilanzgleichung für eine definierte Anzahl an Größenklassen zu lösen. Eine Größenklasse wird als BIN bezeichnet und repräsentiert die Gesamtheit aller Rußpartikel im Größenbereich, welcher frei gewählt werden kann. Der Rechenaufwand steigt, wenn die Anzahl der BINs zunimmt. Deswegen muss für eine effiziente Simulation ein Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Auflösungsgenauigkeit gefunden werden. Für die numerischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Anzahl der BINs von 64 gewählt, da das SMPS auch mit dieser Anzahl arbeitet (siehe Kapitel 3.3.1).

Die *Section Minimum Size* gibt die Anzahl der Partikel bzw. Moleküle mit  $x$  Kohlenstoffatomen an, welche sich im ersten BIN befinden. Wird beispielsweise der Wert 2 festgelegt, befinden sich im ersten BIN Partikel mit zwei C-Atomen. Der *Section Spacing Factor* beschreibt die Größenbereiche der weiteren BINs so, dass ein Vielfaches an Partikeln mit  $x$  Kohlenstoffatomen gegenüber dem vorherigen BIN im neuen BIN enthalten ist. Eine *Section Minimum Size* von 2 und ein *Section Spacing Factor* von 2 ergeben somit beispielsweise folgende Konstellation: Partikel mit 4 C-Atomen im 2. BIN ( $2 \times 2$ ), Partikel mit 8 C-Atomen im 3. BIN ( $4 \times 2$ ) und Partikel mit 16 C-Atomen im 4. BIN ( $8 \times 2$ ). Um die Rußeigenschaften innerhalb eines BINs zu beschreiben, werden diese jeweils über die Grö-

ße des BINs integriert, sodass sich die integrale Größe  $Q$  für jeden BIN  $I$  beispielsweise für die Volumenverteilung des Aerosols  $q_v$  folgendermaßen ergibt:

$$Q_I = \int_{v_{I-1}}^{v_I} q_v dv \quad \text{Gleichung 4.6}$$

$v_I$  und  $v_{I-1}$  stehen hierbei für das Volumen des größten bzw. kleinsten Partikels im untersuchten BIN  $I$ . Außerdem werden Geschwindigkeitskoeffizienten definiert, welche angeben, ob

- ein Partikel in dem betrachteten BIN verbleibt,
- Partikel aus dem BIN  $(I-1)$  in das BIN  $(I)$  gelangen oder
- Partikel aus dem BIN  $(I)$  in das BIN  $(I+1)$  aufsteigen.

Ein BIN ist ausschließlich über die Partikelgröße definiert, sodass ein Übergang eines Partikels in das nächst größere BIN bloß durch Prozesse geschehen kann, bei welchen eine Zunahme der Partikelgröße passiert. Beispielhaft wird anhand der Koagulation im Folgenden beschrieben wie der Übergang funktioniert. Die Eigenschaft  $Q_I$  kann als integrale Menge der Partikel im BIN  $I$  definiert werden. Die Änderung der kombinierten Eigenschaft  $q$  von zwei koagulierenden Partikeln mit den Volumina  $u$  und  $v$  aufgrund der Koagulation wird nach Gelbard vereinfacht wie folgt definiert [Gelbard 1980\_2].

$$\alpha[(u+v)^\gamma - (u^\gamma + v^\gamma)] \quad \text{Gleichung 4.7}$$

Die ausführliche Form dieses Zusammenhangs ist in [Gelbard 1980\_1, Gelbard 1980\_2] zu finden. Der rechte Teil in der eckigen Klammer beschreibt die Eigenschaft vor der Koagulation und der linke Teil nach der Koagulation der Partikel. Die Anzahl an Partikeln ( $\alpha = 1$ ,  $\gamma = 0$ ) wird somit um ein Partikel reduziert, das Volumen aber bleibt erhalten ( $\alpha = 1$ ,  $\gamma = 1$ ). Je nachdem wie groß das neue Partikel ist, wird es einem anderen BIN zugeordnet oder verbleibt in dem jeweiligen BIN. Wird das Partikelvolumen nach der Koagulation betrachtet, ist zu erkennen, dass das Volumen des neuen Partikels aus dem Volumen der beiden koagulierenden Partikel entsteht. Der Durchmesser des neu gebildeten Partikels berechnet sich aus dem Volumen entsprechend der folgenden Gleichung:

$$d = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{Partikel}} \cdot 6}{\pi}} \quad \text{Gleichung 4.8}$$

Dabei wird allerdings die Annahme getroffen, dass die Partikel kugelförmig sind. Ist der Durchmesser größer als die obere Grenze des BINs, erfolgt ein Übergang in ein höheres BIN.

Um die gesamte Rußcharakteristik zu beschreiben, wird die integrale Größe  $Q_I$  jedes BINs in die Populationsbilanzgleichung eingesetzt und es ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\rho u \frac{\partial \left( \frac{Q_I}{\rho} \right)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_i \frac{\partial \left( \frac{Q_I}{\rho} \right)}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( 0,55 v \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} Q_I \right) + S(Q_I) \quad \text{Gleichung 4.9}$$

Diese wird gelöst indem der Quellterm  $S(Q_i)$  gelöst wird. Er umfasst die Prozesse der Rußentstehung und ergibt sich aus mehreren einzelnen Quelltermen wie folgt:

$$S(Q_i) = S_r^{PB} + S_r^{KOAG} + S_r^{KOND} + S_r^{OW} + S_r^{OX} \quad \text{Gleichung 4.10}$$

Dabei stehen die Indizes der Quellterme für *PB*: Bildung der Partikel, *KOAG*: Koagulation der Partikel, *KOND*: Kondensation von PAKs, *OW*: Oberflächenwachstum und *OX*: Oxidation der Partikel. Im Folgenden werden die einzelnen Quellterme genauer beschrieben.

#### *Partikelneubildung, Partikelkoagulation und PAK-Kondensation*

Die Rußpartikelbildung resultiert aus der Überlagerung zweier PAK (siehe Kapitel 2.2), die Koagulation aus der Kollision zweier Rußpartikel und die PAK-Kondensation aus der Anlagerung eines PAK an die Rußpartikel. Über den *Ansatz von Smoluchowski* können diese Vorgänge wie folgt berechnet werden [Smoluchowski 1917]:

$$S_r^{PB} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j^{PAK} N_{i-j}^{PAK} \quad \text{Gleichung 4.11}$$

$$S_r^{KOAG} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j^{Partikel} N_{i-j}^{Partikel} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i^{Partikel} N_j^{Partikel} \quad \text{Gleichung 4.12}$$

$$S_r^{KOND} = \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j^{PAK} N_{i-j}^{Partikel} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i^{PAK} N_j^{Partikel} \quad \text{Gleichung 4.13}$$

Im rechten Term der Gleichungen steht jeweils die Differenz aus Teilchenbildung und Verbrauch der Teilchen.  $N_i$  bzw.  $N_j$  sind die Teilchendichten eines PAK bzw. eines Rußpartikels der Größe  $i$  bzw.  $j$ . Da alle Stöße doppelt gezählt werden, wird für die Partikelneubildung und die Koagulation der Faktor  $\frac{1}{2}$  eingeführt. Außerdem stellt der Faktor  $\beta_{ij}$  eine größenabhängige Stoßfrequenz dar, welche für den Fall einer *freien Brown'schen Molekularbewegung* für die Partikelneubildung, die Koagulation und die PAK-Kondensation nach [Frenklach 1987, Blacha 2012] folgendermaßen berechnet wird:

$$\beta_{i,j}^{PB} = \varepsilon \sqrt{\left( \frac{\pi k_B T (m_{i,PAK} + m_{j,PAK})}{2 m_{i,PAK} m_{j,PAK}} \right)} (d_{i,PAK} + d_{j,PAK})^2 \quad \text{Gleichung 4.14}$$

$$\beta_{i,j}^{KOAG} = \varepsilon \sqrt{\left( \frac{6 k_B T}{\rho_{Ru\beta}} \right)} \left( \frac{3 m_{i,Ru\beta}}{4 \pi \rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{1}{6}} \sqrt{\left( \frac{1}{d_{i,Ru\beta}} + \frac{1}{d_{j,Ru\beta}} \right)} \left( d_{i,Ru\beta}^{\frac{1}{3}} + d_{j,Ru\beta}^{\frac{1}{3}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 4.15}$$

$$\beta_{i,j}^{PAK} = \varepsilon \sqrt{\left( \frac{\pi k_B T}{2} \right)} \sqrt{\left( \frac{1}{m_{i,PAK}} + \frac{1}{m_{j,Ru\beta}} \right)} (d_{i,PAK} + d_{j,Ru\beta})^2 \quad \text{Gleichung 4.16}$$

Dabei ist  $k_B$  die Stefan-Boltzmann-Konstante,  $\rho$  die Dichte sowie  $m$  die Masse und  $d$  der Durchmesser des Rußpartikels mit der Größe  $i$  bzw.  $j$ .  $x$  steht für den *Van-der-Waals* Verstärkungsfaktor, welcher in der Literatur überwiegend 2,2 beträgt, und  $T$  für die Temperatur. Die Stoßfrequenzen gelten nur für den freien molekularen Bereich mit  $Kn \gg 1$ . Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Rußpartikeldurchmesser in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen 100 nm nicht überschreiten, sodass durch die Nutzung der genannten Stoßfrequenzen keine signifikanten Fehler zu erwarten sind.

Mit den jeweiligen Stoßfrequenzen können anschließend die Quellterme berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die so bestimmten Quellterme eine Idealisierung darstellen, da davon ausgegangen wird, dass jeder Stoß zur Partikelneubildung, Koagulation bzw. PAK-Kondensation führt. Deshalb wird zusätzlich die Hafteffizienz  $\gamma$  (engl. *Sticking Propability*) definiert. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Stöße zu Partikelneubildung, Koagulation bzw. PAK-Anlagerung führen. Die Hafteffizienz ist eine Wahrscheinlichkeitsgröße und liegt somit im Bereich zwischen null und eins.

#### Oberflächenwachstum und Oxidation

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Quellthermen müssen die Quellterme des Oberflächenwachstums sowie der Oxidation berechnet werden. Die Beschreibung des Oberflächenwachstums der Rußpartikel erfolgt analog zum planaren Wachstum der PAKs unter Verwendung des *HACA-Mechanismus* [Mauss 1994\_2]. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen stellen den Ablauf des Oberflächenwachstums bzw. der Oxidation dar.



$C_i^{Ru\beta}H$  steht hierbei für eine reaktive Stelle an der Oberfläche der Rußpartikel. Dahingegen sind  $C_i^{Ru\beta} \cdot$  die entsprechende Radikale, welche zunächst durch die Wasserstoffabstraktion (siehe Gleichung 4.17 und Gleichung 4.18) gebildet werden. Gleichung 4.19 beschreibt dagegen eine Deaktivierung des Radikals. Aufgrund der anschließenden Anlagerung von Ethin aus der Gasphase an das Rußradikal (Gleichung 4.20) kommt es zum Oberflächenwachstum der Rußpartikel. Die Anlagerung der Spezies aus der Gasphase an die Rußpartikel verursacht eine stetige Steigerung der Rußmasse. Diese wird jedoch durch die Oxidationsreaktionen, welche durch Gleichung 4.21 sowie Gleichung 4.22 beschrieben sind, wieder reduziert. In Analogie zu der Formulierung von Frenklach et al. [Frenklach 1994] wird für die Oberflächenspezies die Annahme der Quasistationarität für die radikalischen Zentren getroffen, sodass die Geschwindigkeit des Oberflächenwachstums sowie äquivalent dazu der Oxidation, wie folgt definiert wird:

$$W_{ow/ox} = \frac{k_{17}[H] + (k_{18} + k_{22})[OH]}{k_{-17}[H_2] + k_{-18}[H_2O] + k_{19}[H] + k_{20}[C_2H_2]} k_{20}[C_2H_2] \quad \text{Gleichung 4.23}$$

$k$  steht hierbei für die Geschwindigkeitskonstante der oben beschriebenen Gleichungen.

Die Quellterme des Oberflächenwachstums bzw. der Oxidation können unter Berücksichtigung der Oberflächen- bzw. Oxidationsgeschwindigkeit folgendermaßen dargestellt werden:



$$S_r^{OW} \approx c \cdot \alpha \cdot W_{OW} \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} N_{l+\frac{2}{3}}^{Ru\beta} \cdot 1^{r-l} \quad \text{Gleichung 4.24}$$

$$S_r^{OX} \approx c \cdot \alpha \cdot W_{OX} \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} N_{l+\frac{2}{3}}^{Ru\beta} \cdot -1^{r-l} \quad \text{Gleichung 4.25}$$

Dabei ist  $c$  ein konstanter Faktor, welcher über die folgende Gleichung bestimmt werden kann.

$$c = 4\pi \left( \frac{3m_{Ru\beta}}{4\pi\rho_{Ru\beta}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Gleichung 4.26}$$

Der freie Parameter  $\alpha$ , welcher als sterischer Faktor bezeichnet wird, stellt eine Funktion von Partikelgröße und Temperatur dar und gibt den Anteil der Partikeloberfläche, welche für das Wachstum bzw. die Oxidation zugänglich ist, an. In den Arbeiten von Appel et al. [Appel 2000] wurde der Einfluss der Rußteilchengröße auf den Haftkoeffizienten  $\alpha$  in laminaren Vormischflammen mit  $C_2$ -Brennstoff untersucht, wobei sich für den Haftkoeffizienten der folgende Zusammenhang ergab:

$$\alpha = \tanh \left( \frac{a}{\log \mu_1} + b \right) \quad \text{Gleichung 4.27}$$

Die Faktoren  $a$  und  $b$  sind temperaturabhängige Größen, welche empirisch bestimmt wurden.  $\mu_1$  gibt den Mittelwert der Partikelgröße an.

$$a = 12,65 - 0,00563 T \quad \text{Gleichung 4.28}$$

$$b = -1,38 - 0,0068 T \quad \text{Gleichung 4.29}$$

Aus der Gleichung 4.27 wird deutlich, dass der Haftkoeffizient mit zunehmender Temperatur sowie steigender Partikelgröße abnimmt. Im Anschluss an die Lösung der Bilanzgleichung für jedes BIN können die Rußpartikelgrößenverteilung sowie weitere Rußeigenschaften, wie beispielsweise der Rußvolumenbruch sowie die Anzahldichte bestimmt werden.

### 4.3 Verwendete Reaktionsmechanismen

Die Grundlage für die numerischen Untersuchungen stellen Reaktionsmechanismen dar, welche eine detaillierte Zusammenstellung von Elementarreaktionen sind und zur Beschreibung von chemischen Reaktionen auf molekularer Ebene dienen. Für die Berechnung der Gasphase mittels *Chemkin* sind üblicherweise drei separate Dateien notwendig. Die Datei mit der Gasphasenkinetik umfasst die wichtigsten Informationen, die zur Beschreibung der Prozessabläufe erforderlich sind. Dies sind die chemischen Elementarreaktionen, die dazugehörigen Spezies sowie die zur Lösung der *Arrhenius-Gleichung* benötigten Parameter Stoßzahl, Temperaturexponent und Aktivierungsenergie. Die Thermodynamikdatei beinhaltet die wichtigsten temperaturabhängigen thermodynamischen Eigenschaften aller Spezies. Zu diesen gehören Enthalpie, Entropie und spezifische Wärmekapazität. In der Transportdatenbank befinden sich Stoffdaten, die zur Kopp-

lung von Reaktionskinetik und Strömungseigenschaften der beteiligten Spezies gebraucht werden, wie z. B. Viskositäts-, Diffusions- und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten.

Um die im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten Flammen auch zu modellieren, musste ein Gasphasenmechanismus genutzt werden, welcher nicht nur für Kohlenwasserstoffe, sondern auch für Alkohole entwickelt wurde. Um das Gasphasenmodell mit dem Rußmodell zu koppeln, ist es außerdem zwingend notwendig, einen Mechanismus zu verwenden, welcher die Reaktionen der PAK-Bildung bis mindestens zum Pyren beinhaltet.

Wie bereits erwähnt, wurden nur die Ethen-Flammen und ausgewählte Ethen/Ethanol-Flammen numerisch untersucht, um den Einfluss der Ethanolbeimischung auf die Rußbildung genauer zu betrachten. Für die Verbrennung von Isooktan/Ethanol- bzw. Isooktan/Butanol-Gemischen wurden zwar bereits Mechanismen entwickelt, allerdings vorrangig für stöchiometrische Bedingungen, sodass diese für die Simulation unterstöchiometrischer Flammen nicht geeignet sind. Um eine quantitative Abschätzung der Rußentwicklung in Ethanolgemischen vornehmen zu können, muss ein chemischer Reaktionsmechanismus genutzt werden, welcher für unterstöchiometrische Bedingungen sowohl die klassische Ethanolzersetzungs-kinetik als auch die Rußvorläuferkinetik beschreibt.

Im Rahmen einer ausführlichen Literaturrecherche wurden insgesamt elf Mechanismen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die Simulation der Rußbildung in den Ethen- und Ethen/Ethanol-Flammen untersucht und bewertet. Vier der Reaktionsmechanismen erfüllten alle notwendigen Bedingungen und wurden somit für Voruntersuchungen genutzt. Als Resultat dieser Untersuchungen stellte sich heraus, dass der NTUA-Mechanismus am besten geeignet ist. Die mit ihm erzeugten numerischen Ergebnisse stimmen gut mit den Experimenten überein.

Der NTUA-Mechanismus wurde an der *National Technical University of Athens* für die Verbrennungschemie konventioneller (z. B. Methan, Ethan, Ethen) und alternativer (z. B. Biogas, Ethanol)  $C_1$ - $C_6$  Brennstoffe entwickelt [Vourliotakis 2012\_1, Vourliotakis 2012\_2, Keramiotis 2012]. Er besteht aus 1011 Reaktionen und 164 Spezies und beinhaltet den detaillierten Untermechanismus der PAK-Bildung bis Benzo-a-Pyren von Slavinskaya et al. [Slavinskaya 2009].

Für die Rußsimulation muss in *Chemkin* zusätzlich zum Gasphasenmechanismus ein Oberflächenmechanismus implementiert werden. In dieser Arbeit wird dafür der von Appel et al. entwickelte ABF-Mechanismus verwendet [Appel 2000]. Hierbei erfolgt die Bildung des ersten Rußkeims durch die Kollision zweier Pyren-Moleküle ( $C_{16}H_{10}$ ). Über den in Kapitel 2.2 beschriebenen *HACA-Mechanismus* kommt es zum Oberflächenwachstum der Rußpartikel. Der Anstieg der Rußmasse ist somit hauptsächlich auf Ethin zurückzuführen, andere Pfade können laut Appel et al. ohne Konsequenzen vernachlässigt werden. Außerdem wird die Kondensation durch die Anlagerung von Pyren-Molekülen an die Rußpartikel und die Rußoxidation, bei der über die Reaktion mit dem OH-Radikal Kohlenstoffmonoxid gebildet wird, berücksichtigt.

Gleichgewichtsberechnungen für die Isooktan/Ethanol-Flammen wurden für die 51 Spezies des Reaktionsmechanismus von *Zhong und Zheng* [Zhong 2013] durchgeführt. Der Mechanismus wurde für Kraftstoffmischungen aus Isooktan, n-Heptan und Ethanol entwickelt und validiert.

Für die beschriebenen Gleichgewichtsberechnungen der untersuchten Isooktan/Butanol-Flammen wurden die 317 Spezies des *CRECK*-Reaktionsmechanismus verwendet. Er wurde für die Verbrennung von PRF mit Alkoholen und Ethern entwickelt und ist für die untersuchten Isomere des Butanols über ein breites Spektrum von Prozessbedingungen experimentell validiert. [CRECK 2014, Frassoldati 2010\_2]

#### 4.4 Vorbetrachtungen

Um die in Kapitel 5 und Kapitel 6, im Vergleich mit den eigenen experimentellen Werten, dargestellten numerischen Ergebnisse besser analysieren und bewerten zu können, werden in diesem Unterkapitel die wichtigsten numerischen Vorbetrachtungen zusammengefasst.

##### Anzahl der Gitterpunkte

In *Chemkin* wird das Newton-Verfahren zur Lösung der nichtlinearen Gleichungssysteme genutzt. Dabei wird über eine Abfolge von mehreren Iterationsschritten die numerische Lösung der wahren Lösung angenähert. Die Iteration wird solange fortgesetzt bis ein definiertes Abbruchkriterium erfüllt ist und somit eine konvergierte Lösung vorliegt. Die numerische Lösung der Gleichungen erfolgt auf einem Rechengitter, welches einen großen Einfluss auf die numerische Lösung hat. Die Anzahl der Gitterpunkte sollte so gewählt werden, dass einerseits eine möglichst genaue Lösung erzielt wird und andererseits die benötigte Rechenzeit nicht unnötig lang ist. In *Chemkin* wird ein sogenanntes adaptives Gitter erzeugt, d. h. dass das Gitter in Bereichen mit starken Gradienten verfeinert wird. Die im Vorfeld der numerischen Simulationen durchgeführte Gitterunabhängigkeitsstudie ergab, dass eine Gitterpunktanzahl von 200 ausreicht, damit sich die numerische Lösung nicht mehr signifikant ändert.

##### Temperaturprofil

Für die Berechnungen wurde das mittels Thermoelement gemessene und anschließend strahlungskorrigierte Temperaturprofil verwendet. Sowohl die Arbeiten von Skovorodko et al. [Skovorodko 2013] als auch von Deng et al. [Deng 2015] haben gezeigt, dass für die numerische Simulation des Verbrennungsprozesses in eindimensionalen Flammen vorzugsweise gemessene und keine berechneten Temperaturprofile genutzt werden sollten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass der maximale Messfehler der Temperaturmessung in der vorliegenden Arbeit bei  $\pm 80$  K liegt.

Außerdem kann die Starttemperatur in einer Flammenhöhe von  $HAB = 0$  mm aufgrund der Geometrie des verwendeten Thermoelementes nicht gemessen werden. Es ist allerdings bekannt, dass sich diese erste Temperatur des verwendeten Temperaturprofils stark auf die Berechnung der Spezieskonzentrationen und somit auch auf die der Rußei-

genschaften auswirkt. Aus diesem Grund wurde in Vorstudien der Einfluss der Starttemperatur untersucht, wobei diese im Bereich zwischen der Vorwärmtemperatur des Eduktgasgemisches und der ersten gemessenen Temperatur bei  $HAB = 0,5$  mm variiert wurde. Basierend auf der Studie wurde die Starttemperatur ausgewählt, ab welcher sich die Maximalkonzentration der wichtigsten Flammengasbestandteile und die axiale Position dieser in den untersuchten Flammen nicht mehr signifikant verändert. Die Starttemperatur für die numerische Simulation der reinen Ethen-Flammen beträgt 550 K und die der Ethen/Ethanol-Flammen 450 K.

### **Einfluss von Hafteffizienz und Oberflächendichte auf die Rußcharakteristik**

Im Rahmen einer Parameterstudie wurde untersucht, welchen Einfluss die Hafteffizienz sowie die Oberflächendichte auf die mittels Chemkin berechneten Rußpartikelgrößenverteilungen haben. Beide Größen können adaptiert werden, um die numerischen Ergebnisse an die experimentellen Werte unter Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Hintergründe anpassen zu können.

Wie im Kapitel 4.2 beschrieben, gibt die Hafteffizienz  $\gamma$  an, mit welcher Wahrscheinlichkeit Partikel bei einer Kollision aneinander haften. Während die Stoßhäufigkeit in *Chemkin* berechnet wird, kann die Hafteffizienz vorgegeben werden. Die Hafteffizienz der Partikelbildung  $\gamma_{\text{Pyren-Pyren}}$  besitzt in dem verwendeten Rußmechanismus den Wert eins. Wird dieser Wert minimiert, dann wirkt sich das wie folgt auf die Rußbildung aus. Die Pyrenkonzentration im Flammengas nimmt zu, da weniger Pyrenmoleküle zur Rußpartikelbildung beitragen. Das bedeutet, dass die Anzahl der gebildeten Rußpartikel abnimmt und auch der Rußvolumenbruch sinkt. Die Kondensation der Pyrenmoleküle an den Rußpartikeln nimmt jedoch zu, da mehr Pyrenmoleküle dafür zur Verfügung stehen. Die Prozesse Partikelbildung und Kondensation konkurrieren demnach, um die in der Gasphase vorhandenen Pyrenmoleküle. Für die Rußpartikelgrößenverteilungen wirkt sich eine Reduktion der Hafteffizienz so aus, dass die Partikeldurchmesser geringere Werte annehmen, die Verteilungen abflachen und zunehmend ihren bimodalen Charakter verlieren. Dieser Effekt ist für geringe Flammenhöhen stärker ausgeprägt, da die Kondensation erst ab einer bestimmten Flammenhöhe, wenn die Rußpartikel groß genug sind, einsetzt. Für große Flammenhöhen und Partikeldurchmesser  $> 40$  nm ist nur noch eine geringe Abhängigkeit der Rußpartikelgrößenverteilungen von  $\gamma_{\text{Pyren-Pyren}}$  feststellbar.

Auch die Abnahme der Kondensation, d. h. der Hafteffizienz zwischen Partikel und Pyrenmolekül  $\gamma_{\text{Pyren-Partikel}}$  bewirkt eine Erhöhung der Pyrenkonzentration im Flammengas, da weniger Moleküle sich an Rußpartikel anlagern und somit in der Gasphase verbleiben. Sie werden für die Partikelneubildung genutzt, sodass die Gesamtanzahldichte der Rußpartikel ansteigt. Dies passiert jedoch erst, wie schon erwähnt, ab einer bestimmten Flammenhöhe, da die Rußpartikel eine gewisse Größe aufweisen müssen, damit sich Pyrenmoleküle anlagern können. Deshalb weisen Gesamtanzahldichte, Rußvolumenbruch und Rußpartikelgrößenverteilungen für geringe Flammenhöhen nahezu keine Veränderungen für variierende Hafteffizienzen  $\gamma_{\text{Pyren-Partikel}}$  auf. Im Bereich großer Flammenhöhen verändert sich vor allem der erste Modus der Partikelgrößenverteilung. Der maxi-

male Partikeldurchmesser weist für unterschiedliche Werte für  $\gamma_{\text{Pyren-Partikel}}$  kaum Unterschiede auf. Dies kann damit begründet werden, dass größere Partikel eine größere reaktive Oberfläche besitzen, sodass die Partikel vermehrt durch Oberflächenwachstum, d. h. Anlagerung von Ethenmolekülen entsprechend des *HACA-Mechanismus*, und weniger durch Koagulation anwachsen, d. h. es verbleiben mehr Partikel im System. Zudem nimmt die Konzentration von Ethen mit abnehmender Haftwahrscheinlichkeit vor allem in großen Flammenhöhen ab, was ein Indiz für das zunehmende Oberflächenwachstum ist.

Auch der Anteil der reaktiv zugänglichen Oberflächendichte  $\sigma_0$  hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Rußcharakteristik. Sie gibt die Anzahl der reaktiven Stellen an, an denen Adsorption, Desorption und chemische Reaktionen stattfinden können. Wie bereits im Kapitel 4.2 erläutert, untersuchten Appel et al. [Appel 2000] den Einfluss des freien Parameters  $\alpha$ , welcher den Anteil der reaktiven Oberflächendichte wiedergibt. Da die Angabe dieses Parameters in *Chemkin* nicht möglich ist, muss der Absolutwert für die reaktive Oberflächendichte angegeben werden, welcher in dem verwendeten Reaktionsmechanismus mit dem Wert  $\sigma_0 = 3,341 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$  [Appel 2000] spezifiziert ist. Eine Verringerung dieses Wertes führt zu einer Minderung der Rußbildung, da weniger reaktive Stellen für Kondensations- und Oberflächenwachstumsprozesse zur Verfügung stehen. Die Änderung der reaktiv zugänglichen Oberflächendichte wirkt sich dabei auf alle Oberflächenprozesse (Koagulation, Kondensation, Oberflächenwachstum) gleichermaßen aus. Vor allem bei schwach rußenden Flammen wird die simulierte Rußmasse häufig überschätzt. Deshalb wird die reaktiv zugängliche Oberflächendichte oftmals verringert [Frenklach 1991]. Physikalisch kann dies damit erklärt werden, dass in Folge von Partikelalterungsprozessen nicht die gesamte Rußoberfläche für die Anlagerung von Ethen zur Verfügung steht. Außerdem wurde festgestellt, dass die reaktiv zugängliche Oberflächendichte von der maximalen Flammentemperatur abhängt, d. h. dass diese für heißere Flammen geringer ist. [Frenklach 1991, Kazakov 1995]

Für die numerischen Simulationen im Rahmen dieser Arbeit wurden für die untersuchten Ethen-Flammen alle drei beschriebenen Parameter unverändert gelassen (siehe Tabelle 4.1). Für die Simulation der Ethen/Ethanol-Flamme wurde die reaktive Oberflächendichte auf  $0,36\sigma_0$  reduziert.

### Axiale Verschiebung der numerischen Ergebnisse

Bei der Entnahme der Rußprobe aus der Flamme kommt es zu einer lokalen Abkühlung dieser direkt vor der Entnahmesonde, wie in Kapitel 3.3.1 gezeigt ist, wodurch die Dynamik der Rußpartikel verändert wird. Die lokale Abkühlung der Flamme bewirkt, dass die beobachtete Rußbildung langsamer als erwartet abläuft und somit der Ort der Rußprobenentnahme aus der Flamme stromabwärts um einen definierten Wert verschoben wird. Nach Zhao et al. [Zhao 2003\_1, Zhao 2003\_2] kann der Wert für die axiale Verschiebung der Rußgrößen bestimmt werden, indem die berechnete Rußpartikelgrößenverteilung so lange verschoben wird bis diese möglichst gut mit der experimentell ermittelten Verteilung übereinstimmt. Dies wird bei der niedrigsten untersuchten Flammenhöhe durchgeführt.

Tabelle 4.1: Parameter der numerischen Simulation und axiale Verschiebung für die untersuchten Ethen- und Ethen/Ethanol-Flammen

Flamme	Hafteffizienz $\gamma_{\text{Pyren-Pyren}}$	Hafteffizienz $\gamma_{\text{Pyren-Partikel}}$	Oberflächendichte $\sigma$	axiale Verschiebung in mm
Ethen mit $\phi = 2,2$	1	1	$1 \sigma_0$	3,3
Ethen mit $\phi = 2,07$	1	1	$1 \sigma_0$	4,0
Ethen mit $\phi = 2,15$	1	1	$1 \sigma_0$	4,0
Ethen mit $\phi = 2,31$	1	1	$1 \sigma_0$	2,4
Ethen/Ethanol mit 0% Ethanol und $\phi = 2,3$	1	1	$1 \sigma_0$	1,6
Ethen/Ethanol mit 50% Ethanol und $\phi = 2,3$	1	1	$0,36 \sigma_0$	4,1

Der ermittelte Wert kann als stromabwärts gelagerte axiale Verschiebung in mm angesehen werden und liegt laut Singh et al. [Singh 2006] im Bereich von 2 mm bis 4 mm. Diese Vorgehensweise wird auch in den Arbeiten von Echavarria et al. [Echavarria 2011] und Abid et al. [Abid 2008] genutzt. In Tabelle 4.1 sind in der letzten Spalte die Werte der axialen Verschiebung für die numerisch untersuchten Flammen aufgeführt. Diese liegen im Bereich von 1,6 mm bis 4,1 mm und sind somit vergleichbar mit den Werten aus der Fachliteratur. Weiterführende Details zu den numerischen Vorbetrachtungen sind [Quaiser 2014] zu entnehmen.

## 5 Validierung der Methoden in Ethen- und Ethin-Flammen

Vor den Untersuchungen zur Rußbildung bei der Verbrennung von flüssigen Brennstoffen mit biogenem Anteil, wurden zunächst die Rußbildungsprozesse in Flammen gasförmiger Brennstoffe (wie z. B. Ethen  $C_2H_4$ ) detailliert charakterisiert. Das ist vorteilhaft, da einerseits die Rußbildungsmechanismen der vergleichsweise einfach aufgebauten gasförmigen Brennstoffe nicht so komplex sind wie die von flüssigen Brennstoffen und andererseits bereits Literaturdaten für experimentelle Ergebnisse zu Rußuntersuchungen für gasförmige Brennstoffe vorliegen, mit denen die eigenen Ergebnisse verglichen werden können. Somit können die experimentellen Methoden im Rahmen der Untersuchungen zur Rußbildung bei der Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen erprobt und im Anschluss nach wenigen Anpassungen genauso für die flüssigen Brennstoffe genutzt werden.

Bei den Untersuchungen in den Ethen-Flammen wurde die Kaltgasgeschwindigkeit ( $v_0 = 8,26 \text{ cm/s}$  bei 1 bar und 273 K, bezogen auf einen leeren Zylinder mit dem gleichen Durchmesser) und die Oxidatorzusammensetzung (22,2 Vol.-%  $O_2$  und 77,8 Vol.-% Ar) konstant gehalten und das Brennstoff/Oxidator-Gemisch wurde nicht vorgewärmt. Nur das Äquivalenzverhältnis wurde geändert. Die Eigenschaften der untersuchten Ethen-Flammen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Statt Stickstoff wurde Argon als Inertgas-komponente im Oxidator verwendet, um vor allem zur Vereinfachung der numerischen Simulationen die komplette Stickoxid-Chemie im Reaktionsmechanismus nicht berücksichtigen zu müssen.

Tabelle 5.1: Eigenschaften der Ethen-Flammen mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen

Brennstoff	$\phi$	C/O- Verhältnis	Molanteile des unverbrannten Gemisches $x_i$			$T_{\text{adiabat}}$ in K
			$C_2H_4$	$O_2$	Ar	
$C_2H_4$	2,07	0,69	0,133	0,193	0,674	2272
$C_2H_4$	2,15	0,72	0,137	0,192	0,671	2221
$C_2H_4$	2,20	0,73	0,140	0,191	0,669	2179
$C_2H_4$	2,31	0,77	0,146	0,190	0,664	2108

Zusätzlich dazu wurden weitere Ethen-Flammen experimentell untersucht, welche als Referenzflammen des *International Sooting Flame Workshops 2014* gelten. Die eigenen Messergebnisse hinsichtlich Flammentemperatur und Rußvolumenbruch werden in diesem Kapitel mit den Ergebnissen der Untersuchungen anderer Forschergruppen verglichen.

Schließlich erfolgt im letzten Teil dieses Kapitels der Vergleich der Rußbildung in Ethen- und Ethin-Flammen. Dafür wurden zusätzlich zu den Experimenten mit Ethen-Flammen Ethin-Flammen untersucht, wobei in einer ersten Versuchsreihe das Äquivalenzverhältnis und in einer zweiten das C/O-Verhältnis der gegenübergestellten Flammen konstant gelassen wurde.

### 5.1 Flammenstruktur, Gasphasenspeziesverteilungen und Rußcharakterisierung einer Ethen-Flamme

In diesem Kapitel wird zuerst die Flammenstruktur einer rußenden, vorgemischten Ethen-Flamme untersucht und anschließend die Rußbildung in dieser Flamme mittels der Messergebnisse von SMPS und TEM charakterisiert. Dabei werden die experimentellen Ergebnisse auch mit den numerischen Ergebnissen verglichen. Zusätzlich dazu werden die Konzentrationsprofile der gasförmigen Flammenspezies gezeigt, dessen Verläufe die Erkenntnisse der Rußuntersuchungen unterstützen.

In Abbildung 5.1 oben ist ein Bild der realen Ethen-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von 2,2 zu sehen. Das vorgemischte Brennstoff/Oxidator-Gemisch reagiert beim Austritt aus der Brennerplatte und es bildet sich eine eindimensionale Flamme aus. Entlang der Mittelachse der Flamme, welche der Brennerachse entspricht, bildet sich eine charakteristische Struktur aus, welche wiederum zu charakteristischen axialen Temperatur- und Konzentrationsprofilen führt. Die verschiedenen Flammenhöhen korrespondieren hierbei mit unterschiedlichen Verweilzeiten und somit mit dem aktuellen Fortschritt der chemischen Verbrennungsreaktionen.

Bereits 1 mm bis 3 mm nach der Brennerplatte bildet sich eine dünne, blaue Flammenfront aus. Die entstehenden Gase, welche diese Zone verlassen, reagieren weiter und bilden abhängig von den Bedingungen in der Flamme höhermolekulare Kohlenwasserstoffe und Rußpartikel. Dadurch entsteht im Anschluss an die Flammenfront eine dünne, nahezu durchsichtige Zone und darauffolgend die intensiv gelb-orange leuchtende Zone.

In der Abbildung sind außerdem die Aufnahmen der untersuchten Ethen-Flamme mit Filtern für  $\text{OH}^*$ ,  $\text{CH}^*$  und das Rußleuchten und die daraus erzielten Intensitätsprofile in Abhängigkeit der Flammenhöhe dargestellt. Dabei entspricht die Anfangshöhe von  $HAB = 0$  mm der Oberfläche des Brenners. Der Vergleich der Aufnahme der realen Flamme mit der Aufnahme mit  $\text{OH}^*$ -Filter zeigt eine Übereinstimmung mit der Form und der Lage der blau leuchtenden Flammenfront. Im rechts daneben abgebildeten Graphen mit der vertikalen Intensitätsverteilung des  $\text{OH}^*$ -Radikals ist zuerst ein Anstieg bis zum Erreichen des maximalen Intensitätswertes und anschließend ein Abfall auf null zu erkennen. Der Verlauf des  $\text{OH}^*$ -Profils wird durch das Zusammenspiel von Produktion und Verbrauch des Radikals während der Verbrennungsreaktionen bestimmt. Bis zum Ort der maximalen Wärmefreisetzung (siehe Temperaturprofil in Abbildung 5.3 oben) überwiegt die Produktion von  $\text{OH}^*$  gegenüber dem Verbrauch durch Quenching innerhalb der Reaktionszone. Nach Überschreiten des Maximums verringert sich die Wärmefreisetzung und folglich auch die  $\text{OH}^*$ -Produktion.



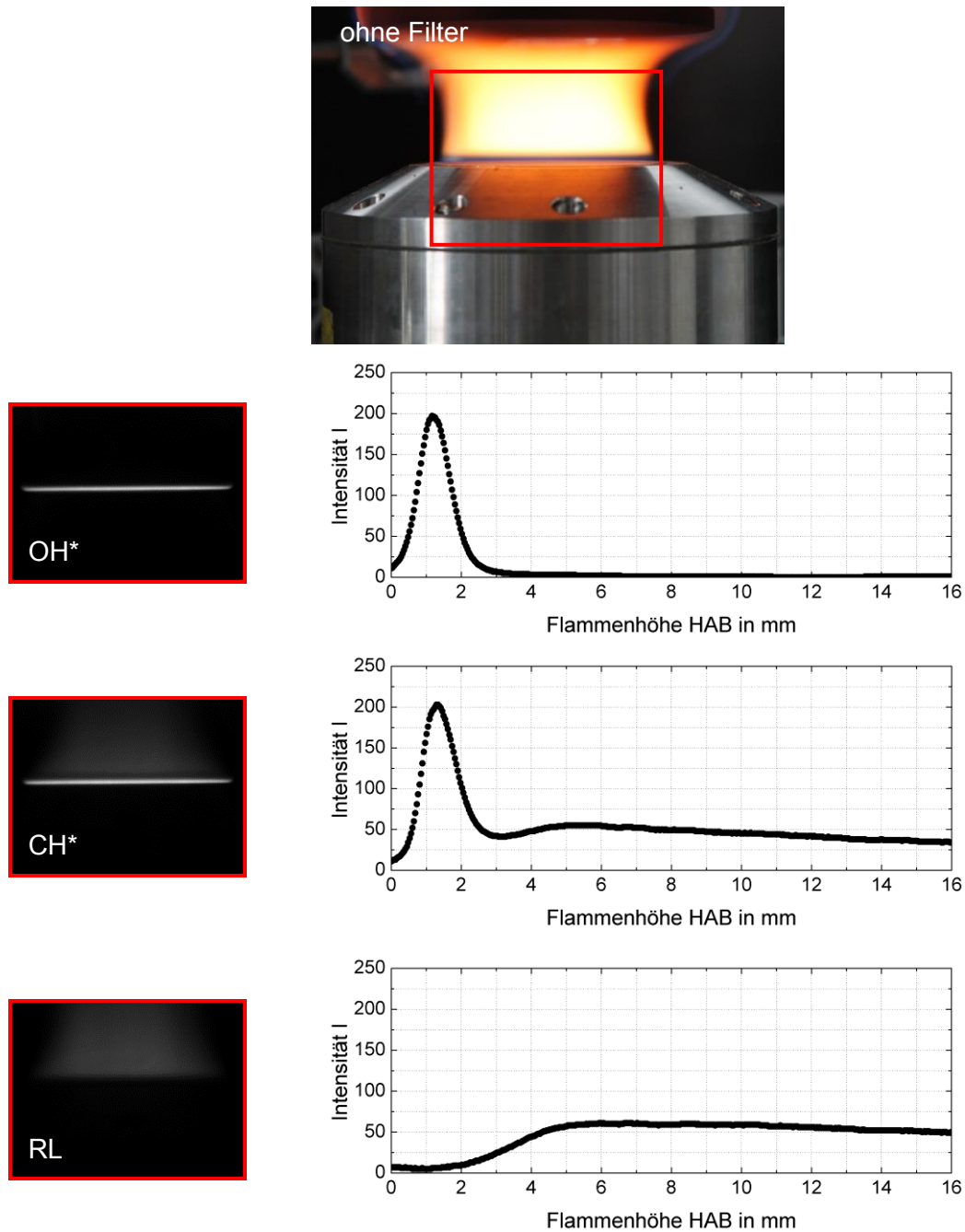


Abbildung 5.1: Aufnahmen einer rußenden Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,2$  ohne Filter, mit OH\*-Filter, mit CH\*-Filter und mit RL-Filter (links) und dazugehörige axiale Intensitätsverteilungen von OH\*, CH\* und Rußleuchten (rechts)

Die Aufnahme unter Verwendung des CH\*-Filters zeigt nicht nur im Bereich der Flammenfront Übereinstimmungen mit dem Bild der realen Flamme, sondern auch der Bereich mit dem charakteristischen Rußleuchten wird abgebildet. Im Intensitätsprofil des CH\*-Radikals auf der rechten Seite der Abbildung ist für eine Flammenhöhe  $HAB < 3$  mm ein ähnlicher Verlauf wie für das OH\*-Radikal zu erkennen. Mit zunehmender Wärmedefreisetzung in der Reaktionszone steigt die Intensität bis auf einen Maximalwert an und fällt anschließend ab. Der Unterschied besteht darin, dass der Abfall nicht bis auf einen Intensitätswert von null erfolgt, sondern es ab einer Flammenhöhe von circa 3 mm zu einem

erneuten Anstieg der  $\text{CH}^*$ -Intensität kommt. Dieser Verlauf resultiert aus Überlagerungseffekten mit dem Leuchten von Rußteilchen bei einer Wellenlänge von 430 nm. Beim Vergleich der Profile von  $\text{OH}^*$  und  $\text{CH}^*$  fällt außerdem auf, dass das Intensitätsmaximum für das  $\text{OH}^*$ -Radikal bei einer Flammenhöhe von  $HAB = 1,17$  mm und für das  $\text{CH}^*$ -Radikal bei  $HAB = 1,29$  mm liegt. Somit bestätigt sich der in Kapitel 3.6.1 beschriebene Sachverhalt, dass  $\text{OH}^*$  in der Verbrennungszone früher entsteht als  $\text{CH}^*$ .

In der untersten Aufnahme in Abbildung 5.1 ist das Rußleuchten der Ethen-Flamme zu sehen. Im entsprechenden axialen Intensitätsprofil ist zu erkennen, dass sich ein erstes kleines Maximum der Intensität bei sehr geringen Flammenhöhen ausbildet. Dies ist auf Reflexionen der Wärmestrahlung am Edelstahlkörper des Brenners zurückzuführen. Das zweite Maximum der Intensität des Rußleuchtens wird in der stark gelb-orange leuchtenden Nachbrandzone der Flamme bei einer Flammenhöhe von circa 6 mm erreicht. Danach sinkt die Intensität der Rußstrahlung, welche vom Volumen und der Temperatur der Rußpartikel abhängig ist, wieder ab. Da es weiterhin zur Rußbildung kommt, wie die SMPS-Ergebnisse im Folgenden zeigen werden, ist der Abfall der Intensität auf die stetige Abnahme der Flammentemperatur und der dadurch bedingten Verschiebung des Wärmestrahlungsspektrums zu höheren Wellenlängen zurückzuführen.

In Abbildung 5.2 sind die mittels SMPS gemessenen Rußpartikelgrößenverteilungen für vier Flammenhöhen  $HAB = 6$  mm, 8 mm, 10 mm und 12 mm gezeigt und in Abbildung 5.3 neben dem mittels Thermoelement gemessenen und strahlungskorrigierten axialen Temperaturprofil auch die Profile des Rußvolumenbruchs und der Gesamtanzahldichte der Rußpartikel zu sehen. Rußvolumenbrüche und Gesamtanzahldichten wurden, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, aus den Rußpartikelgrößenverteilungen berechnet.

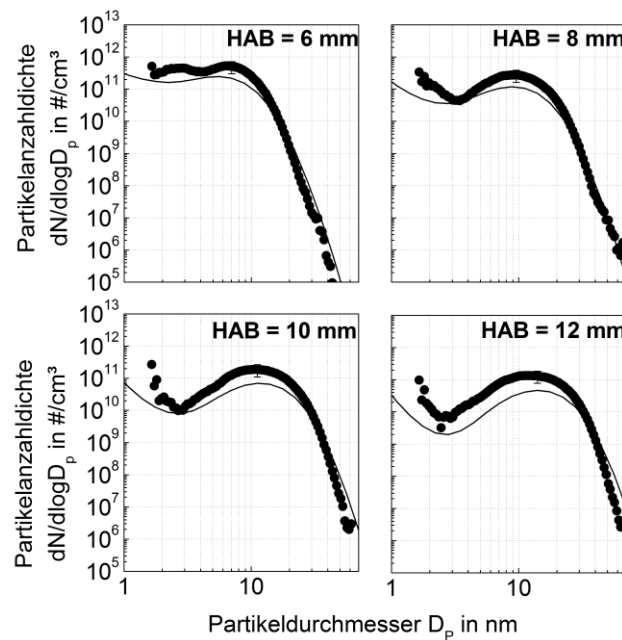


Abbildung 5.2: Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,2$  (Symbole: Experiment, Linien: Numerik)

Die erste reproduzierbare Rußpartikelgrößenverteilung konnte bei einer Flammenhöhe von  $HAB = 5,5$  mm gemessen werden. Bereits bei  $HAB = 6$  mm, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, bildet sich eine bimodale Verteilung aus, d. h. dass sowohl Nukleationspeak als auch Koagulationspeak parallel bestehen. Es werden also weiterhin neue Primärpartikel gebildet. Bei einer  $HAB$  von 8 mm folgt die Größenverteilung für Partikeldurchmesser  $< 3$  nm bereits annähernd einer logarithmischen Normalverteilung mit einem Median von 9,51 nm und einer geometrischen Standardabweichung von 1,43 nm. Für größere Flammenhöhen steigen die Partikeldurchmesser weiter an und der Nukleationspeak wird kleiner, was darauf hinweist, dass weniger Primärpartikel gebildet werden und die Partikel durch Koagulation und Oberflächenreaktionen anwachsen. Für  $HAB = 12$  mm beträgt der Median des Koagulationspeaks 13,46 nm mit einer geometrischen Standardabweichung von 1,44 nm.

Die numerischen Ergebnisse, welche unter Nutzung des gemessenen Temperaturprofils entstanden sind, bestätigen die qualitativen Trends, die im Experiment beobachtet wurden und auch die quantitativen Ergebnisse stimmen für die untersuchte Flamme gut überein.

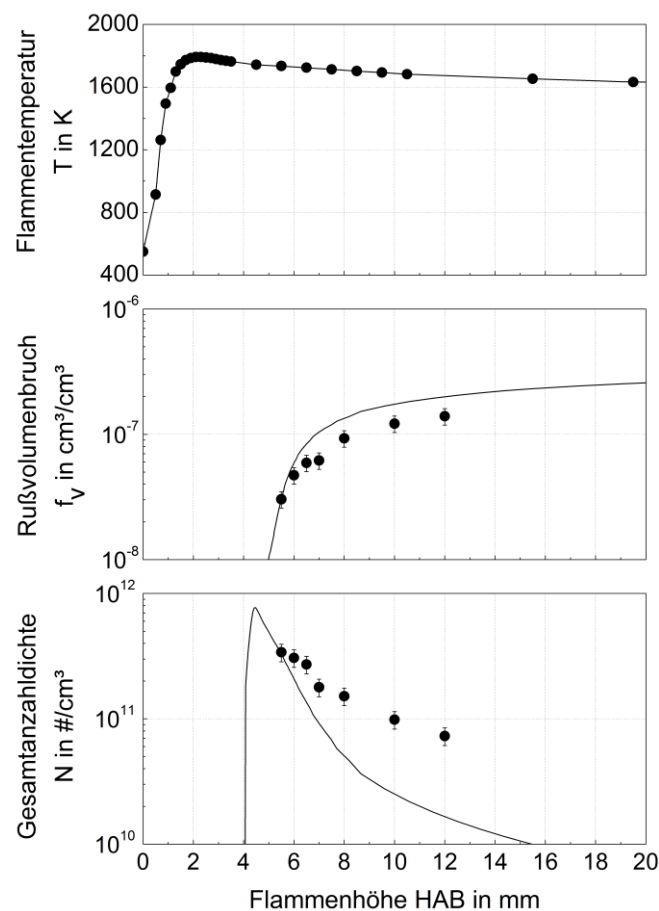


Abbildung 5.3: Strahlungskorrigiertes axiales Flammentemperaturprofil (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,2$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik)

Wie bereits aus den gezeigten Rußpartikelgrößenverteilungen geschlussfolgert werden kann, steigt der Rußvolumenbruch mit zunehmender Flammenhöhe an und erreicht einen Wert von  $1,39 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  bei  $HAB = 12 \text{ mm}$ . Der exponentielle Anstieg des Rußvolumenbruchs stimmt sehr gut mit dem Anstieg im Intensitätsprofil des Rußleuchtens in Abbildung 5.1 überein. Die Gesamtanzahldichte in Abhängigkeit von der  $HAB$  zeigt das aus der Literatur bekannte „first rise, then fall“- Verhalten. Zuerst entstehen durch Nukleation viele Primärteilchen und das Maximum der Verteilung wird erreicht. Danach sinken die Partikelkonzentrationen aufgrund des sich einstellenden Gleichgewichts aus Partikelkoagulation und Partikelnukleation im oberen Bereich der Flamme ab. Dieser Trend ist hierbei nur in den numerischen Ergebnissen deutlich sichtbar, da erst ab einer Flammenhöhe von  $HAB = 5,5 \text{ mm}$  reproduzierbare Größenverteilungen gemessen werden konnten.

Die numerischen Ergebnisse für Rußvolumenbruch und Gesamtanzahldichte spiegeln die experimentellen Werte gut wieder. Allerdings sind die gemessenen Gesamtanzahldichten für die großen Flammenhöhen höher als die numerisch ermittelten.

Aus der untersuchten Ethen-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von 2,2 wurden außerdem Rußproben entnommen, um diese im TEM hinsichtlich ihrer Morphologie zu untersuchen. In Abbildung 5.4 sind drei Beispiel-Bilder aus dem TEM zu sehen.

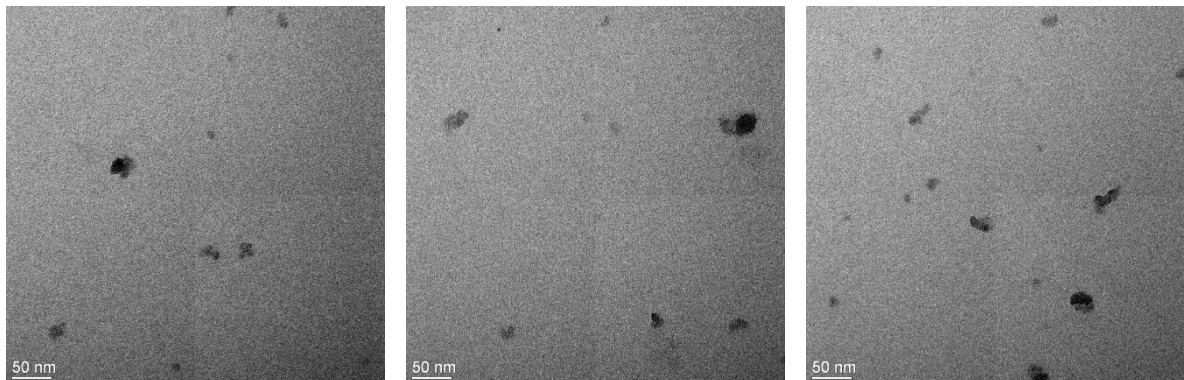


Abbildung 5.4: TEM-Bilder von Ruß aus einer Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,2$  bei  $HAB = 10 \text{ mm}$

Es wird deutlich, dass Rußpartikel mit unterschiedlichen Durchmessern vorliegen, welche größtenteils annähernd rund sind und keine Aggregate aufweisen. Circa 500 dieser Partikel wurden einzeln vermessen und daraus die normierte Rußpartikelgrößenverteilung in Abbildung 5.5 erstellt. Diese zeigt nur den zweiten Peak der Größenverteilung. Da die amorphen, instabilen Rußpartikel im einstelligen Nanometerbereich nahezu transparent für den Elektronenstrahl des TEMs sind und anscheinend eine flüssigkeitsähnliche Konsistenz im Kern besitzen, ergibt sich in den TEM-Bildern ein sehr geringer Kontrast. Aufgrund dessen sind sehr kleine Rußpartikel aus schwach rußenden Flammen auf dem TEM-Bild nicht deutlich sichtbar und für Ruß aus stärker rußenden Flammen liegt die Detektionsgrenze für den Partikeldurchmesser bei circa 5 nm. Aus diesem Grund ist es nicht möglich den Nukleationsmodus in den Größenverteilungen mittels der TEM-Untersuchungen darzustellen. Der mediane Partikeldurchmesser des Koagulationsmodus der mittels TEM ermittelten Partikelgrößenverteilung beträgt für die Ethen-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,2$  in einer Flammenhöhe von 10 mm 10,53 nm. Im

Gegensatz dazu liegt dieser Wert für die mittels SMPS gemessene Größenverteilung bei 10,35 nm. Die beiden Werte stimmen somit sehr gut überein. Das zeigt, dass die Annahme runder Rußpartikel für die Untersuchungen mit dem SMPS in diesem Durchmesserbereich zulässig ist.

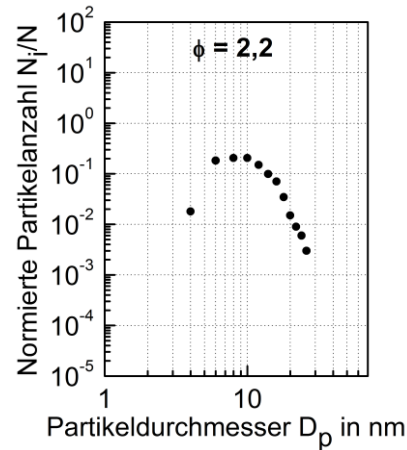


Abbildung 5.5: Normierte Rußpartikelgrößenverteilungen in einer Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,2$  bei  $HAB = 10$  mm, erstellt mittels TEM-Bilder-Auswertung

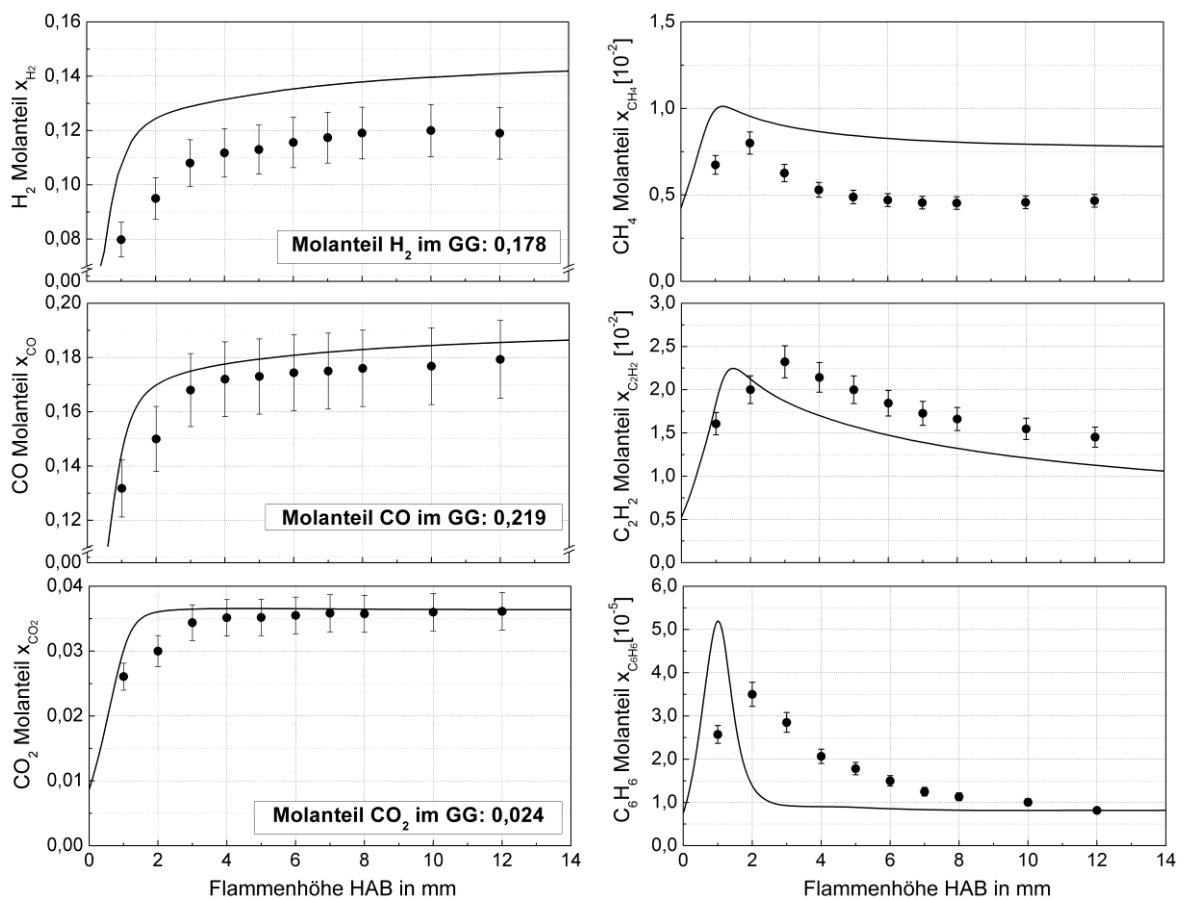


Abbildung 5.6: Flammenspeziesprofile (trocken) in einer Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,2$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik)

Die mittels Gaschromatograph gemessenen axialen Konzentrationsprofile der wichtigsten gasförmigen Flammenspezies sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Außerdem sind die Ergebnisse der numerischen Simulation gezeigt. Links oben in der Abbildung ist der typische Verlauf des Wasserstoffmolanteils in einer unterstöchiometrischen, eindimensionalen, vorgemischten Kohlenwasserstoff-Flamme erkennbar. In den geringen Flammehöhen  $HAB < 6$  mm ist ein steiler Anstieg des Wasserstoffs zu verzeichnen, welcher durch den Umsatz von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff entsteht. Der Molanteil des Wasserstoffs nähert sich einer Maximalkonzentration von circa 11,9 Mol.-% an. Der Verlauf des Kohlenstoffmonoxidmolanteils in der Flamme beginnt ebenfalls mit einem steilen Anstieg aufgrund der Oxidation der Kohlenwasserstoffe bis zu einer Flammehöhe von 4 mm. Danach flacht der Konzentrationsgradient stark ab und die Kohlenstoffmonoxidkonzentration nähert sich einem Wert von circa 17,9 Mol.-% an. Die Konzentration des Kohlenstoffdioxids steigt mit steigender Flammehöhe monoton bis zu einem Maximalwert von 3,61 Mol.-% an.

Methan wird bei der Aufspaltung des Ethens gebildet und wird anschließend wieder verbraucht, weswegen sich der typische Verlauf einer Zwischenspezies ergibt. Aufgrund des Oxidatormangels in der Flamme wird das Methan nicht vollständig verbrannt und verbleibt noch zu einem kleinen Teil im Flammengas. Die Methankonzentration erreicht ihr Maximum mit einem Wert von 0,8 Mol.-% bei einer Flammehöhe von 2 mm. Ethin ist einer der wichtigsten gasförmigen Rußvorläufer und wird bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen produziert. Ein Abfall in der Konzentration deutet meist auf Rußbildung hin. Daraus kann geschlossen werden, dass, umso stärker ein Konzentrationsabfall ausgeprägt ist, desto stärker tritt Rußbildung in der Flamme ein. Ein Abfall der Ethinkonzentration kann ebenso durch die Oxidation von Ethin mittels Radikalen hervorgerufen werden. In dem Konzentrationsprofil des Ethins in Abbildung 5.6 ist zu sehen, dass der Molanteil sein Maximum bei einer Flammehöhe von 3 mm erreicht und anschließend von 2,32 Mol.-% auf 1,45 Mol.-% absinkt. Für Benzol ergibt sich ein ähnlicher Verlauf des axialen Konzentrationsprofils wie für Ethin. Es erreicht seine Maximalkonzentration bei  $HAB = 2$  mm mit einem Wert von 35 Mol.-ppm.

Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der gemessene und in den Diagrammen dargestellte Wert für die Spezieskonzentrationen eine Historie besitzt. Das heißt, dass vor allem bei den Zwischenspezies wie beispielsweise Ethin und Benzol ein Maximum im Konzentrationsprofil nicht gleichzeitig das Maximum der Produktion bedeutet, da die gebildeten Spezies zeitgleich, z. B. an Reaktionen der Rußpartikelbildung, teilnehmen und somit verbraucht werden.

Beim Vergleich der experimentellen mit den numerischen Ergebnissen, welche ebenfalls in Abbildung 5.6 dargestellt sind, fällt auf, dass die berechneten Konzentrationen für  $\text{CO}_2$  und die Kohlenwasserstoffe bei einer Flammehöhe von 0 mm bereits unerwartet hoch sind. Dies ist auf die Rückwirkung mit den gesetzten Randbedingungen für die numerischen Simulationen (siehe Kapitel 4.4), insbesondere der gewählten Starttemperatur, zu begründen.

Die numerischen Ergebnisse zeigen die gleichen qualitativen Verläufe für die Konzentrationsprofile der sechs Flammenspezies. Allerdings sind die Molanteile für Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid in der Numerik höher als im Experiment. Für Kohlenstoffdioxid liegen für die Flammenhöhen ab 3 mm die numerisch ermittelten Werte innerhalb der Grenzen der Messgenauigkeiten der Messwerte. Für die Spezies  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  liegt der berechnete Maximalwert der Spezieskonzentrationen bei geringeren Flammenhöhen als der experimentell bestimmte. Die eingebrachte Sonde zur Probenahme gilt als Wärmesenke, d. h. dass Wärme aus der Vorwärmzone abgeführt wird und diese somit verlängert wird. Aufgrund dessen ergibt sich eine axiale Verschiebung der Konzentrationsprofile in Strömungsrichtung (siehe Kapitel 3.4).

Außerdem ist erkennbar, dass das Maximum für Methan und Benzol durch die Numerik überschätzt wird. Die Abweichungen zwischen Experiment und Numerik können einerseits mit dem Messfehler der Temperaturmessung mittels Thermoelement und der Beeinflussung der Flamme durch das Thermoelement begründet werden, da für die Simulationen das gemessene Temperaturprofil genutzt wurde. Andererseits wird die Flammenchemie durch das Einbringen der Sonde zur Gasprobenahme gestört (siehe Kapitel 3.4). Neben diesem Effekt kann auch der direkte Einfluss der Sonde auf die Konzentrationsprofile der gasförmigen Spezies der Grund für die Unterschiede sein. So ist beispielsweise für Benzol beim Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Profil erkennbar, dass dieses geringere Gradienten aufweist. Da nur im Abstand von  $\Delta H_{AB} = 1$  mm Gasproben zur Analyse entnommen wurden, ist der gemessene Wert nur ein integraler Mittelwert der Konzentration, wodurch sich eine Verwischung ergibt.

Es muss außerdem bemerkt werden, dass für die numerischen Berechnungen das gemessene Temperaturprofil genutzt wurde, welches, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, einen Fehler von  $\pm 80$  K aufweisen kann.

## 5.2 Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Rußbildung in Ethen-Flammen

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses, als eine der wichtigsten Einflussgrößen im Verbrennungsprozess, auf die Flammenstruktur, Rußbildung und Gasphasenspezieskonzentrationen im Flammengas untersucht werden. Als Referenzflamme wird die schwach rußende Flamme aus den Arbeiten von Zhao et al. [Zhao 2003\_1] mit einem Äquivalenzverhältnis von 2,07 genutzt (Eigenschaften siehe Tabelle 5.1). Um den Effekt des Äquivalenzverhältnisses zu analysieren, wurden im Vergleich zu dieser Flamme eine mittelstark rußende Flamme mit  $\phi = 2,15$  und eine stark rußende Flamme mit  $\phi = 2,31$  untersucht. Alle anderen Einstellparameter, wie z. B. Kaltgasgeschwindigkeit und Oxidatorzusammensetzung, wurden konstant gehalten.

In Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8 sind die axialen Intensitätsprofile des  $\text{OH}^*$ - bzw. des  $\text{CH}^*$ -Radikals in den drei Flammen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich bei Erhöhung des Äquivalenzverhältnisses der Ort der maximalen Intensität beider Spezies zu größeren Flammenhöhen verschiebt. Dies lässt sich mit der Abnahme der laminaren Brenngeschwindigkeiten unter brennstoffreicheren Bedingungen erklären. Die Kaltgasge-

schwindigkeit bleibt konstant, die Brenngeschwindigkeit jedoch sinkt und somit stabilisiert sich die Flammenfront in größerem Abstand zur Brennerplatte. Der Ort der maximalen Wärmefreisetzung wird somit verlagert und daraus folgend auch das Maximum der OH\*- und CH\*- Intensitäten in der Flamme.

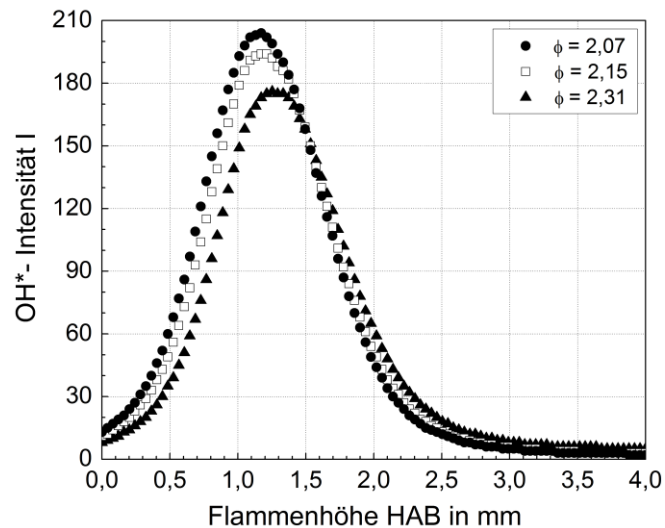


Abbildung 5.7: OH\*- Intensitätsprofile in Ethen-Flammen mit  $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die Profile der Intensitäten des Rußleuchtens für die drei untersuchten Ethen-Flammen mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Intensitäten steigen mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis an, sodass von einer verstärkten Rußbildung ausgegangen werden kann.

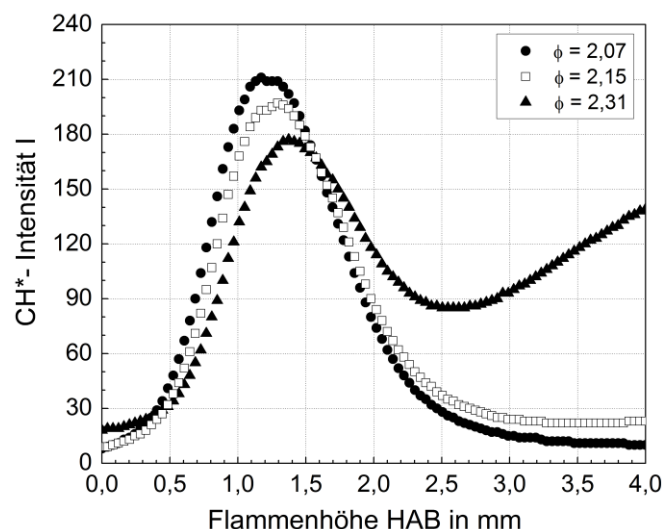


Abbildung 5.8: CH\*- Intensitätsprofile in Ethen-Flammen mit  $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe



Um diese genauer zu untersuchen, wurden in den Ethen-Flammen Rußpartikelgrößenverteilungen gemessen, welche in Abbildung 5.10 für zwei verschiedene Flammenhöhen zu sehen sind.

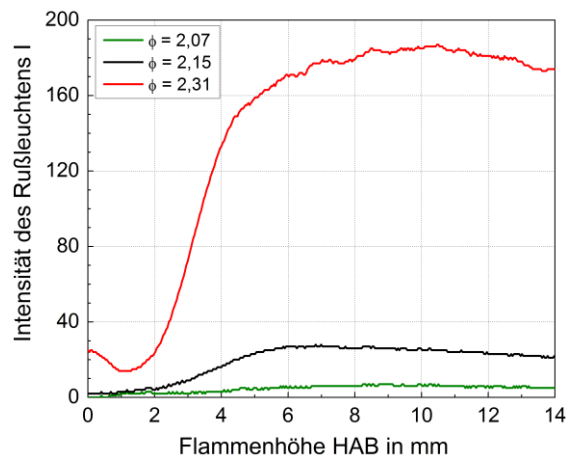


Abbildung 5.9: Rußleuchten-Intensitätsprofile in Ethen-Flammen mit  $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die gesteigerte Rußbildung in den Flammen mit größerem Äquivalenzverhältnis aufgrund der brennstoffreicheren Bedingungen und geringeren Flammentemperaturen, welche aber immer noch für die Rußbildung ausreichend hoch sind, wird hierbei bestätigt. Es können zwei Beobachtungen gemacht werden: Zum einen wird mit steigendem Äquivalenzverhältnis der zweite Peak der Größenverteilung in Richtung größerer Partikeldurchmesser verschoben. Somit ergibt sich für ein Äquivalenzverhältnis von 2,07 ein maximaler Partikeldurchmesser von 12 nm, welcher bis auf 65 nm für ein Äquivalenzverhältnis von 2,31 ansteigt.

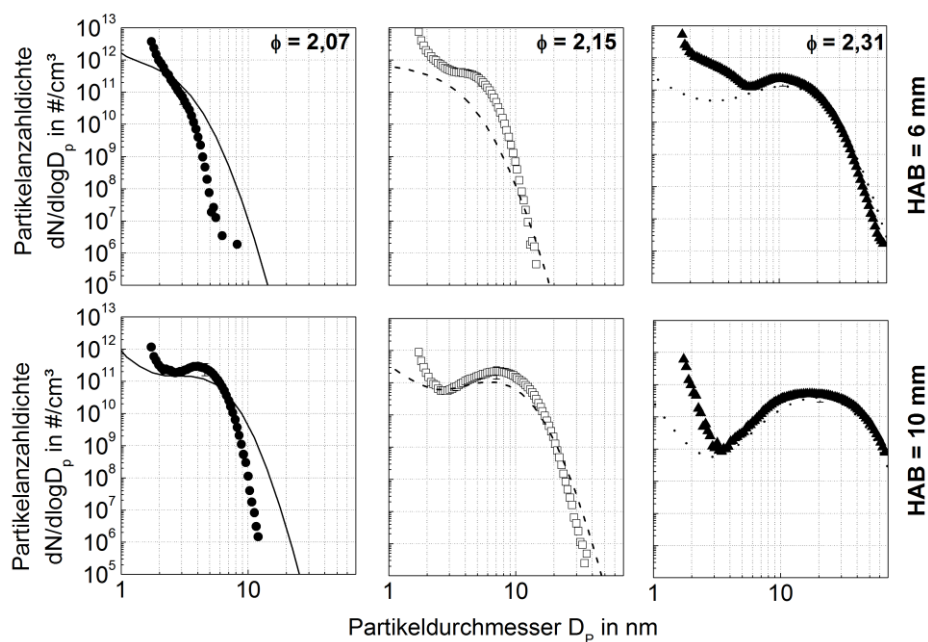


Abbildung 5.10: Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen-Flammen mit  $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$  (Symbole: Experiment, Linien: Numerik)

Diese Beobachtung wurde auch schon von anderen Forschergruppen gemacht [Öktem 2005, Sirignano 2013] und kann durch das chemische und physikalische Oberflächenwachstum, sowie die Koagulation kleinerer Partikel erklärt werden. Typisch ist auch, dass heißere Flammen zu unimodalen und kältere Flammen zu bimodalen Verteilungen neigen [Zhao 2005]. Zum anderen bildet sich zwischen dem unteren und oberen Maximum der Verteilung ein Tal aus, welches für steigende Äquivalenzverhältnisse immer ausgeprägter wird und sich ebenfalls in Richtung größerer Partikeldurchmesser verschiebt. Das bedeutet, dass die Bimodalität, welche aufgrund der Konkurrenz der andauernden Nukleation und der Koagulation der Partikel erfolgt, in brennstoffreicheren Flammen dominanter ist. Diese Tendenz wurde auch von Öktem et al. [Öktem 2005] und Sirignano et al. [Sirignano 2013] beobachtet.

Die numerischen Untersuchungen der Ethen-Flammen können die experimentellen Ergebnisse unter Verwendung der gemessenen Temperaturprofile für alle drei Äquivalenzverhältnisse qualitativ bestätigen. Für die schwach rußende Flamme mit  $\phi = 2,07$  werden die maximalen Partikeldurchmesser durch die Numerik leicht überschätzt.

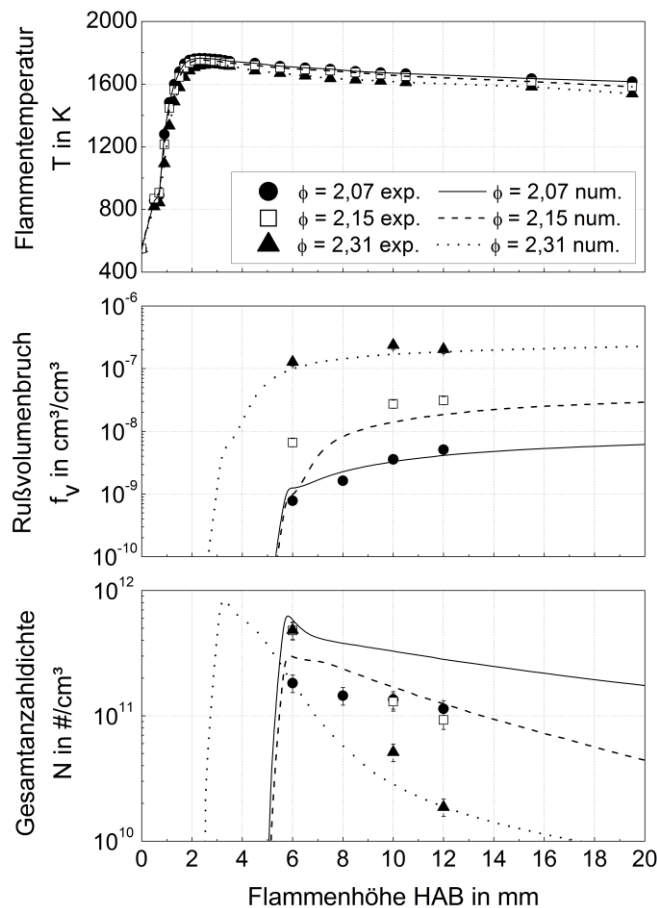


Abbildung 5.11: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen-Flammen mit  $\phi = 2,07$  /  $2,15$  /  $2,31$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik)

Die aus den gemessenen Rußpartikelgrößenverteilungen berechneten axialen Profile für Rußvolumenbruch und Gesamtanzahldichte der Rußpartikel sind zusammen mit

den axialen Temperaturprofilen in Abbildung 5.11 gezeigt. Die Maximaltemperaturen liegen für alle drei Flammen im gleichen Größenbereich:  $\phi = 2,07$ : 1765 K;  $\phi = 2,15$ : 1754 K;  $\phi = 2,31$ : 1726 K. Für die Flamme mit  $\phi = 2,07$  steigt der Rußvolumenbruch exponentiell auf einen Wert von  $5,11 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  für  $HAB = 12 \text{ mm}$  an. Im Vergleich dazu beträgt der maximale Wert für den Rußvolumenbruch für die brennstoffreichste Ethen-Flamme  $2,04 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Der Anstieg des Rußvolumenbruches mit steigendem Äquivalenzverhältnis ist erwartet, da ein wachsendes Äquivalenzverhältnis auch ein höheres C/O-Verhältnis im Brennstoff/Oxidator-Gemisch bedingt, was zu größeren Rußvolumenbrüchen in Flammen mit ähnlichen Temperaturbereichen führt [Böhm 1989]. Die Gesamtanzahldichte bei der höchsten untersuchten Flammenhöhe von  $HAB = 12 \text{ mm}$  nimmt hingegen mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis ab. Der Abfall nach dem Erreichen des Maximums ist außerdem steiler je brennstoffreicher die Flamme ist. Die berechneten Profile für Rußvolumenbruch und Gesamtanzahldichte zeigen für alle drei Flammen die gleichen qualitativen Trends wie die Messergebnisse.

Aus den gleichen drei Ethen-Flammen wurden außerdem Rußproben entnommen und im TEM untersucht. Wie in Abbildung 5.12 links zu erkennen ist, sind die Rußpartikel nahezu rund, ohne Anzeichen von Aggregatebildung. Im TEM aufgenommene Beispielbilder für Ethenruß aus der Flamme mit  $\phi = 2,15$  sind in Abbildung 5.12 gezeigt, für  $\phi = 2,31$  in Abbildung 5.13. Für die schwach rußende Flamme mit  $\phi = 2,07$  konnten die Rußpartikel aus den bereits vorher beschriebenen Gründen im TEM nicht sichtbar gemacht werden.

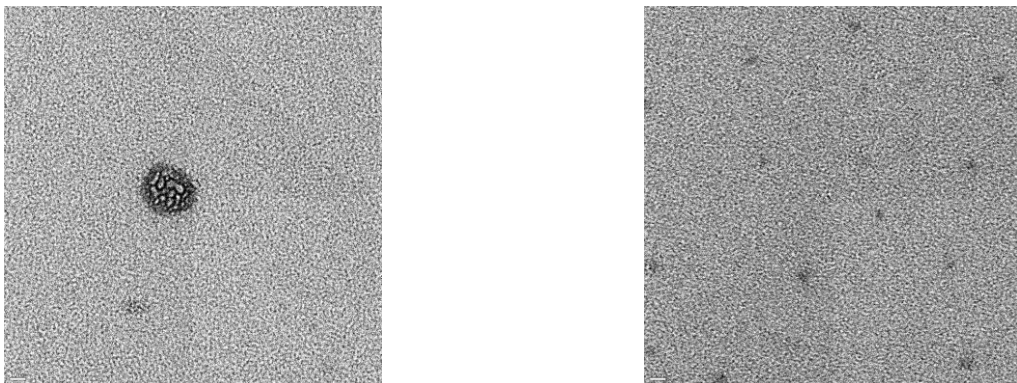


Abbildung 5.12: TEM-Bilder von Ruß aus einer Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,15$  bei  $HAB = 10 \text{ mm}$

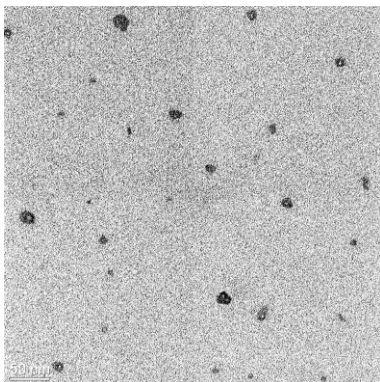


Abbildung 5.13: TEM-Bild von Ruß aus einer Ethen-Flamme mit  $\phi = 2,31$  bei  $HAB = 10 \text{ mm}$

Von jeder Rußprobe wurden so viele TEM-Bilder gemacht, dass insgesamt mindestens 300 Rußpartikel ausgezählt und deren Partikeldurchmesser bestimmt werden konnten, sodass normierte Rußpartikelgrößenverteilungen erzeugt werden konnten. In Abbildung 5.14 sind für die mittelstark und die stark rußende Ethen-Flamme die erzielte Rußpartikelgrößenverteilungen dargestellt. Aufgrund dessen, dass, wie schon erwähnt, der kleinstmögliche Durchmesser der Rußpartikel bei dieser Methode circa 5 nm ist, kann nur der zweite Peak der Partikelgrößenverteilungen bestimmt und mit den SMPS-Ergebnissen verglichen werden. In Tabelle 5.2 sind die entsprechenden medianen Durchmesser des zweiten Peaks der Rußpartikelgrößenverteilungen, welche mit SMPS und TEM gemessen wurden, zusammengestellt. Der Partikeldurchmesser wird in beiden Fällen mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis größer.

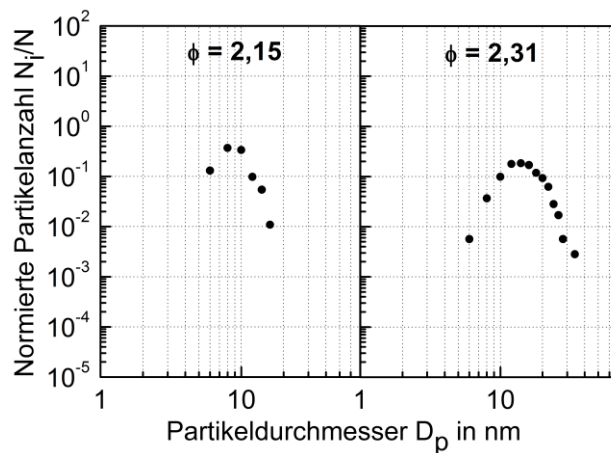


Abbildung 5.14: Normierte Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen-Flammen ( $\phi = 2,15 / 2,31$ ) bei  $HAB = 10$  mm, erstellt mittels TEM-Bilder-Auswertung

Für  $\phi = 2,15$  ist der mediane Durchmesser, welcher mittels TEM bestimmt wurde, größer als der SMPS-Durchmesser. Dies kann zwei Gründe haben. Einerseits ist bekannt, dass sehr kleine Partikel einen flüssigkeitsähnlichen Charakter aufweisen und sich deren Form beim Aufprallen auf das TEM grid verändern kann. Die kugelförmigen Partikel flachen ab, wodurch sich deren Durchmesser erhöht. Andererseits können vor allem die kleinen Partikel im TEM durch den Elektronenstrahl künstlich vergrößert werden. Wenn der Elektronenstrahl auf die zu analysierenden Partikel trifft, erhitzen sich diese, wachsen an und können dann sogar verbrennen. Dies konnte bei den eigenen Untersuchungen mehrfach beobachtet werden.

Für  $\phi = 2,31$  ist es genau andersherum: Der mediane Durchmesser, welcher mittels SMPS bestimmt wurde, ist größer als der TEM-Durchmesser, was daran liegen könnte, dass die Partikel nicht mehr wirklich kugelförmig sind. Das Messprinzip des SMPS beruht aber auf dieser Annahme und somit wird der Durchmesser der Kugeln größer angenommen als er in Wirklichkeit ist.

Tabelle 5.2: Vergleich der Partikeldurchmesser von SMPS und TEM für Ethen-Flammen ( $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$ )

$\phi$	Medianer Durchmesser SMPS* in nm	Medianer Durchmesser TEM in nm
2,07	4,11	-
2,15	7,11	9,22
2,31	17,47	15,47

\*medianer Durchmesser des Koagulationspeaks der bimodalen Verteilung

In Abbildung 5.15 sind die axialen Konzentrationsprofile der wichtigsten Flammenspezies für alle drei untersuchten Ethen-Flammen dargestellt. Die experimentellen und die numerischen Werte zeigen dabei die gleichen Trends in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis der Flammen. In brennstoffreicheren Flammen wird mehr Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, aber somit weniger Kohlenstoffdioxid gebildet.

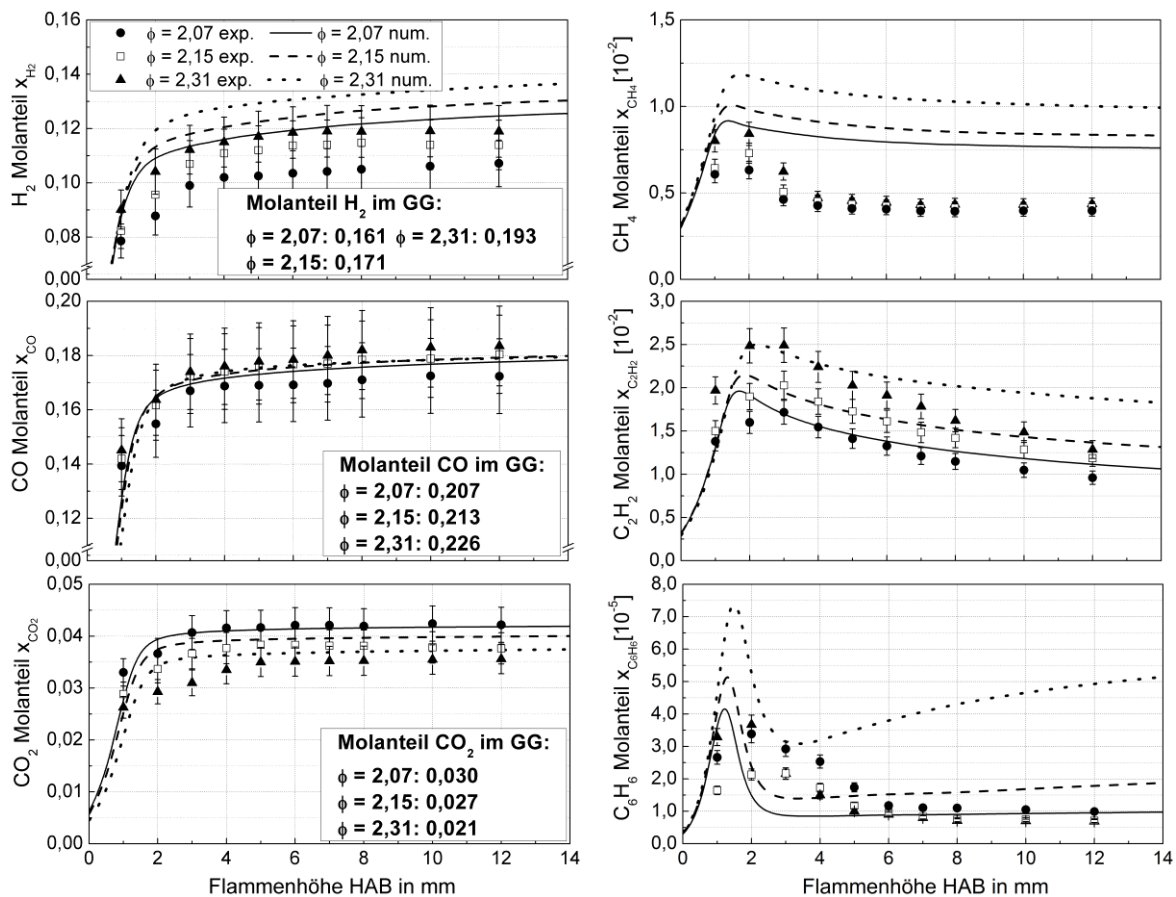


Abbildung 5.15: Flammenspeziesprofile (trocken) in Ethen-Flammen mit  $\phi = 2,07 / 2,15 / 2,31$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (Symbole: Experiment, Linien: Numerik)

Die Molanteile der Kohlenwasserstoffe Methan und Ethin sind in der Flamme umso höher je höher das Äquivalenzverhältnis ist. Einzig für den Rußvorläufer Benzol ergeben sich Unterschiede in den qualitativen Trends bezüglich der Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis. In den Messwerten hat die Flamme mit  $\phi = 2,15$  die geringste maximale Ben-

zol-Konzentration, wohingegen in der Simulation die Flamme mit  $\phi = 2,07$  den geringsten Molanteil an Benzol aufweist. Außerdem ist auffällig, dass die Benzol-Konzentrationen in den berechneten Profilen für große Flammenhöhen wieder ansteigen, was in den experimentellen Ergebnissen nicht zu beobachten ist. Abweichungen zwischen Experiment und Numerik können auf den verwendeten Reaktionsmechanismus zurückgeführt werden.

### 5.3 Vergleich der Rußbildung in Ethen-Flammen mit Literaturdaten

Im Rahmen des zweiten *International Sooting Flame Workshop 2014* in San Francisco, an dem ein Großteil der Wissenschaftler, welche weltweit auf dem Gebiet der Rußbildung arbeiten, teilgenommen haben, wurden verschiedene laminare, vorgemischte Referenzflammen definiert. Dies sollte dazu dienen, dass in unterschiedlichen Laboren die gleichen Flammen mit unterschiedlichen Messtechniken hinsichtlich der Rußbildung untersucht werden, um einerseits experimentelle Daten für die Validierung der numerischen Modelle zu sammeln und andererseits, um beispielsweise Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Messtechniken zu erkennen. Drei dieser Flammen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgewählt, um den Versuchsstand und die dazugehörige Messtechnik in Form des SMPS zu bewerten. Somit wird die invasive SMPS-Messtechnik mit verschiedenen nicht-invasiven optischen Messmethoden verglichen.

Alle drei Flammen sind Ethen-Flammen mit Sauerstoff und Stickstoff im Oxidator. Für alle Flammen wurde ein Volumenstrom der Stickstoff-Mantelströmung von 10 l (i. N.)/min verwendet, die Einlasstemperatur des Gasgemisches betrug 298 K und die Stabilisierungsplatte wurde 30 mm über der Brennerplatte positioniert. Im Folgenden sind Details zu den drei untersuchten Ethen-Flammen und den verwendeten Messtechniken, die entsprechenden Literaturquellen der bereits bestehenden Untersuchungen anderer Forschergruppen und die Ergebnisse der eigenen Messungen im Vergleich mit den Literaturwerten zusammengefasst. Die Eigenschaften der drei Referenzflammen A-C sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Tabelle 5.3: Eigenschaften der Referenzflammen des zweiten *International Sooting Flame Workshops 2014*

Referenz- flamme	Brenn- stoff	$p$ in bar	$U_{cold}$ in cm/s	$\phi$	C/O- Verhältnis	Molanteile des unverbrannten Gemisches $x_i$		
						C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
A	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	6,44	2,10	0,700	0,1280	0,1830	0,6890
B	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	6,44	2,30	0,767	0,1387	0,1809	0,6804
C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	6,73	2,34	0,780	0,1408	0,1805	0,6787

In Untersuchungen anderer Gruppen wurden die vorgemischten, eindimensionalen Ethen/Luft-Flammen A und B mit einer Kaltgasgeschwindigkeit von 6,44 cm/s und den Äquivalenzverhältnissen  $\phi = 2,1$  bzw.  $\phi = 2,3$  auch in einem wassergekühlten McKenna-Brenner mit einem Durchmesser von 60 mm stabilisiert. Allerdings wurde nur in einer Studie der Brenner mit Bronze-Platte [Bladh 2011] und in den anderen der mit Edelstahl-

Platte [Axelsson 2000, Brackmann 2002, Zerbs 2009, Hadeef 2010] genutzt. Die Flammentemperaturen wurden mittels *CARS* (engl. *coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*) [Brackmann 2002, Bladh 2011] und der Rußvolumenbruch mittels Laser-Extinktion bei drei verschiedenen Wellenlängen (532 nm, 632,8 nm und 1064 nm) [Axelsson 2000, Zerbs 2009] und 2D LII bei 1064 nm [Hadeef 2010] gemessen. In Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17 sind für die beiden Flammen A und B die Ergebnisse aus den Literaturquellen im Vergleich zu den eigenen Messwerten dargestellt. Dabei sind im oberen Diagramm jeweils die axialen Temperaturprofile und im unteren Diagramm die Rußvolumenbrüche in Abhängigkeit von der Flammenhöhe gezeigt.

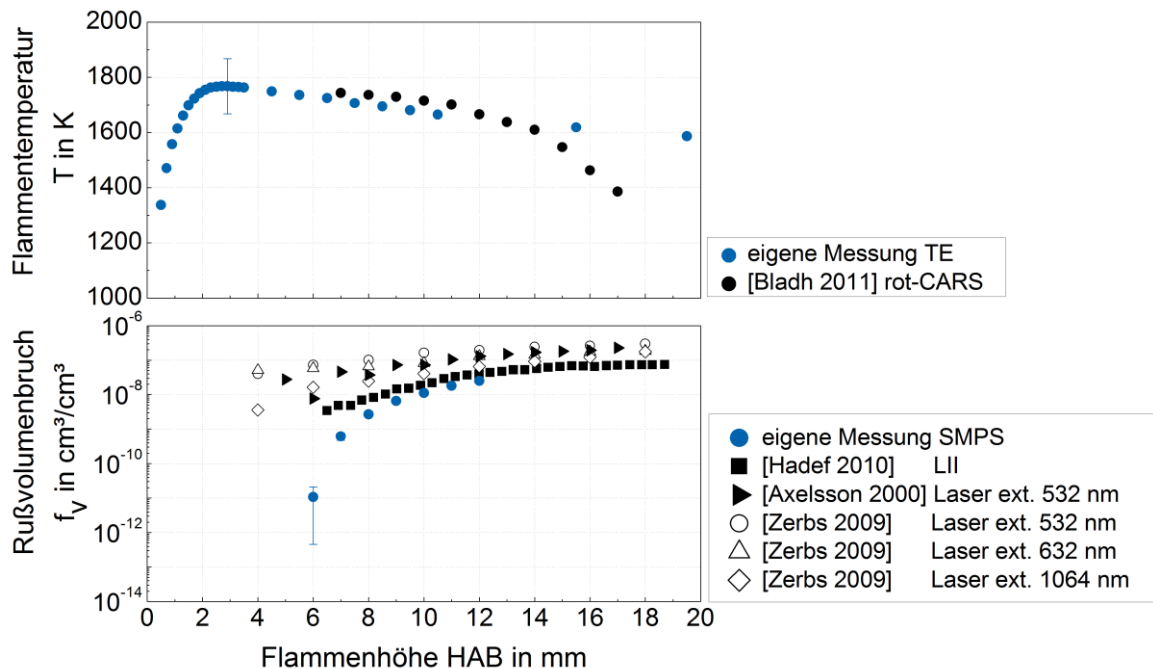


Abbildung 5.16: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) in Flamme A in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (schwarz: Literaturdaten, blau: eigene Messwerte)

Für beide untersuchten Flammen liegen die eigenen, mittels Thermoelement gemessenen und anschließend strahlungskorrigierten Temperaturprofile unter Berücksichtigung der Messfehler im Bereich der aus der Literatur stammenden Profile, welche mittels optischer, nicht-invasiver Methoden bestimmt wurden. Für die schwach rußende Flamme A nähert sich der Rußvolumenbruch der eigenen SMPS-Messungen für große Flammenhöhen ab circa  $HAB = 9$  mm an die LII-Ergebnisse von Hadeef et al. an. Die Werte aus den Extinktionsmessungen sind für alle untersuchten Flammenhöhen mindestens eine Zehnerpotenz höher als die SMPS-Werte. Die Profile des Rußvolumenbruchs in Abbildung 5.17 zeigen für die stärker rußende Flamme B mit einem Äquivalenzverhältnis von 2,3, dass für Flammenhöhen  $HAB \geq 7$  mm die Werte der invasiven SMPS-Messtechnik im Bereich der mittels optischen Methoden gemessenen Werte liegen. Für beide Flammen ist der Rußvolumenbruch der eigenen Messungen für die geringste untersuchte Flammenhöhe von  $HAB = 6$  mm circa zwei Zehnerpotenzen geringer als die Literaturwerte.



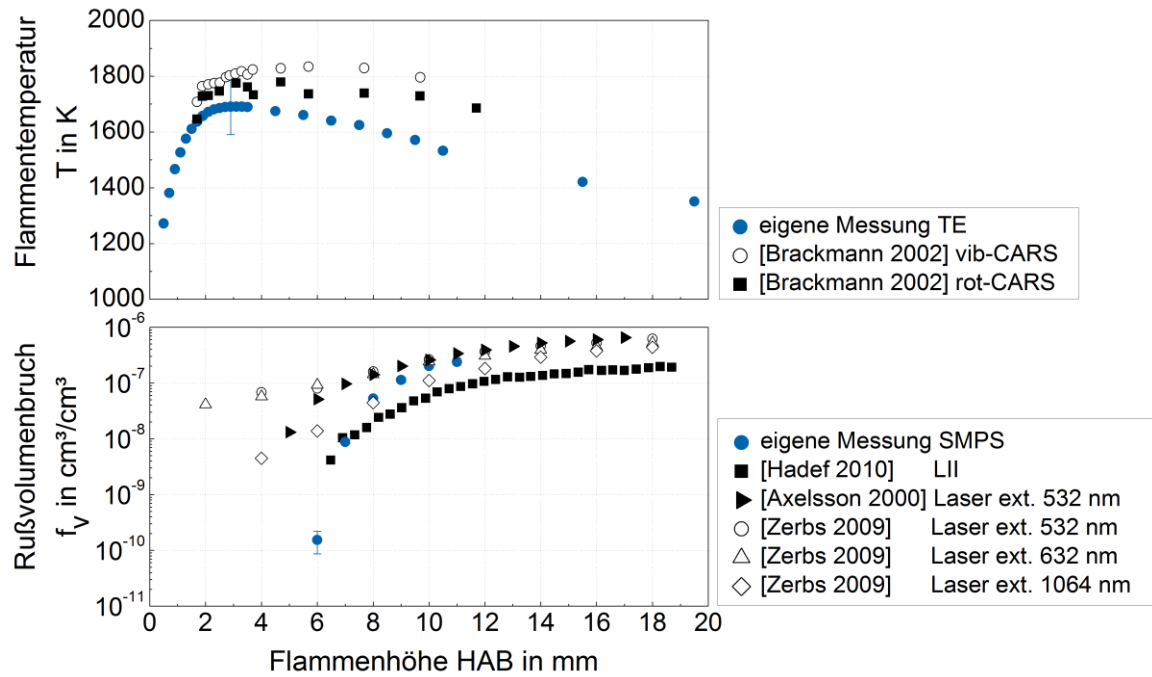


Abbildung 5.17: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) in Flamme B in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (schwarz: Literaturdaten, blau: eigene Messwerte)

Die Referenzflamme C ist ebenfalls eine vorgemischte, eindimensionale Ethen-Flamme, welche im McKenna-Brenner stabilisiert wurde. Der Unterschied zu den Versuchsaufbauten der anderen beiden Flammen ist, dass in der Literatur als Stabilisierungsplatte eine Aluminiumplatte (Durchmesser 125 mm) mit einem 30 mm großen Loch im Zentrum genutzt wurde, welche 32 mm über der Brennerplatte positioniert wurde. Bei den eigenen Untersuchungen kam dieselbe Stahl-Platte zum Einsatz wie bei allen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit. Für die Erstellung des axialen Temperaturprofils in der stark rußenden Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,34$  wurde von Menon et al. eine Kombination aus *spectral line reversal technique* und Zweifarben-Pyrometrie genutzt [Menon 2007]. Die Rußvolumenbrüche wurden einerseits mittels Laser-Extinktion (632,8 nm) und andererseits mittels isokinetischer Entnahme des Rußes aus der Flamme und anschließender Messung des Gas- und Rußvolumens unter Nutzung einer gravimetrischen Methode von Xu et al. [Xu 1997] bestimmt. Die Forschergruppe um Menon nutzte auch die Laser-Extinktions-Methode bei einer Wellenlänge von 524,5 nm [Menon 2007]. Der Vergleich der Ergebnisse aus der Literatur mit den eigenen Messwerten ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

Die eigenen gemessenen Flammentemperaturen liegen unter Berücksichtigung der Messfehler zwar im Bereich der Ergebnisse von Menon et al., allerdings befindet sich das Temperaturmaximum des Profils, welches mittels Thermoelement bestimmt wurde, bei circa  $HAB = 2$  mm und das des mittels optischer Messmethode bestimmten Profils erst bei einer Flammenhöhe von 4 mm bis 5 mm. Der Vergleich der Rußvolumenbrüche im unteren Diagramm der Abbildung zeigt, dass die eigenen Werte im Bereich der Literatur-



werte liegen. Der Anstieg des Profils ist für die SMPS-Ergebnisse allerdings steiler als für alle anderen Messmethoden.

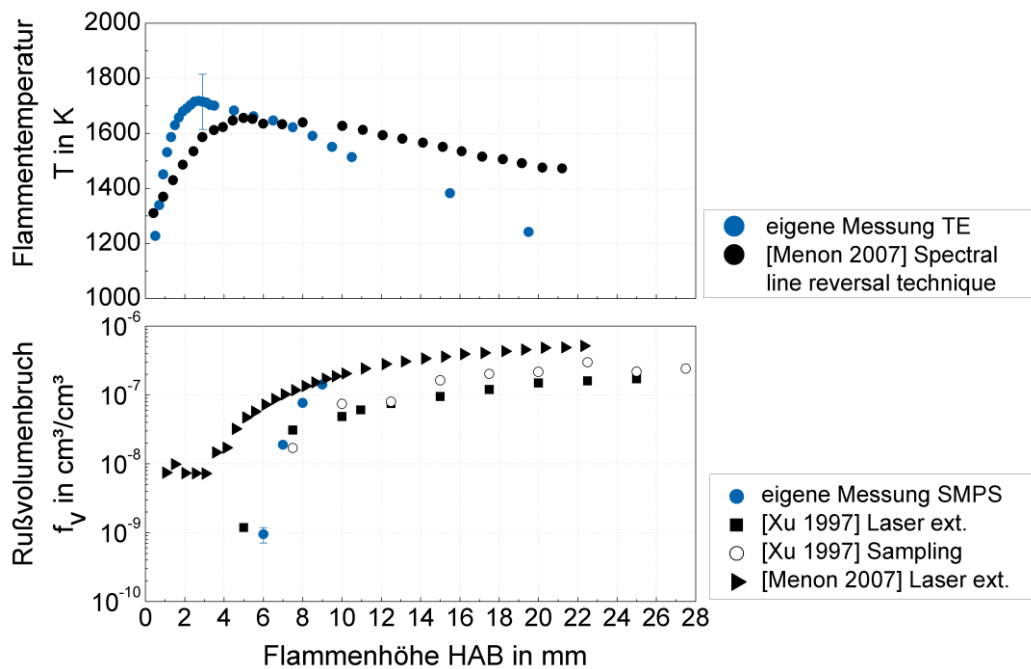


Abbildung 5.18: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) in Flamme C in Abhängigkeit von der Flammenhöhe (schwarz: Literaturdaten, blau: eigene Messwerte)

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass der im Rahmen dieser Arbeiten entwickelte Versuchsaufbau inklusive der verwendeten Messtechnik für die reproduzierbare Bestimmung von Rußvolumenbrüchen sowohl in schwach rußenden als auch in stark rußenden Ethen-Flammen geeignet ist. Darüber hinaus können im Vergleich zu den optischen Messmethoden detaillierte Rußpartikelgrößenverteilungen mit Hilfe des SMPS gemessen werden.

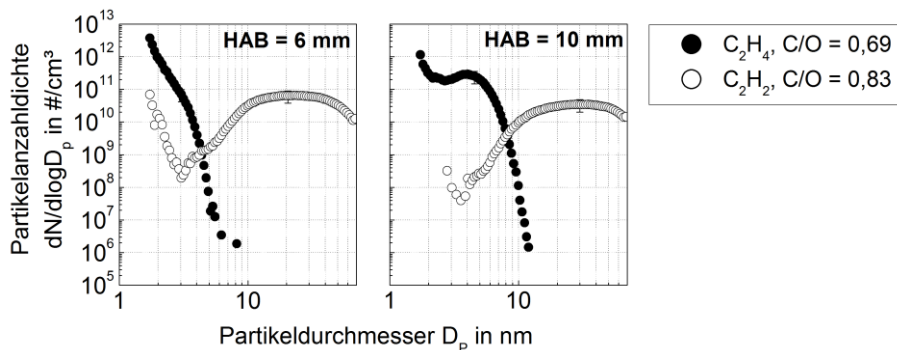
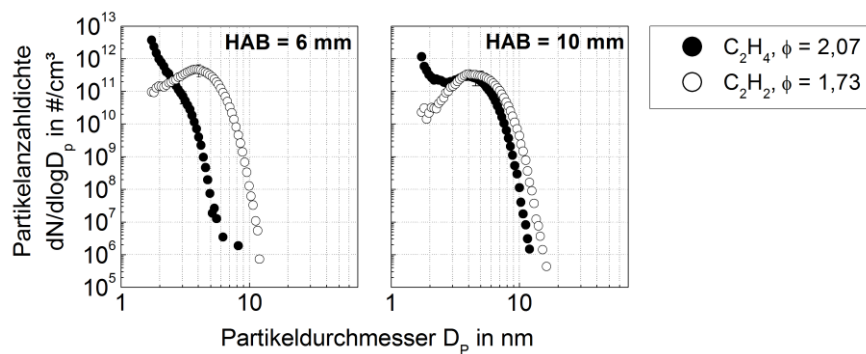
#### 5.4 Vergleich der Rußbildung in Ethen- und Ethin-Flammen

Im Rahmen der Untersuchungen gasförmiger Brennstoffe wurde auch die Rußbildung in Ethin-Flammen beispielhaft untersucht. Das ist zum einen interessant, da bei der Verbrennung von Ethen Ethin entsteht und dieses als wichtigster gasförmiger Rußvorläufer gilt. Zum anderen kann anhand dieses Beispiels sehr gut der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses bzw. des C/O-Verhältnisses auf die Rußpartikelgrößenverteilungen in der Flamme gezeigt werden. Für den Vergleich wurde die oben bereits beschriebene und untersuchte Ethen-Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,07$  genutzt. Im ersten Versuch wurde das Äquivalenzverhältnis konstant gehalten, sodass für die untersuchte Ethin-Flamme ein C/O-Verhältnis von 0,83 bei  $\phi = 2,07$  resultiert. Im zweiten Versuch wurde das C/O-Verhältnis unverändert gelassen, sodass sich für C/O = 0,69 ein Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 1,73$  für die Ethin-Flamme ergibt. Die Eigenschaften aller drei Flammen sind noch einmal in Tabelle 5.4 aufgeführt. Kaltgasgeschwindigkeit und Oxidatorzusammensetzung entsprechen den im Kapitel 5 genannten Werten.

Tabelle 5.4: Eigenschaften der Ethen- und Ethin-Flammen

Brennstoff	$\phi$	C/O- Verhältnis	Molanteile des unverbrannten Gemisches $x_i$			
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,07	0,69	0,133	-	0,193	0,674
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,07	0,83	-	0,155	0,188	0,657
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,73	0,69	-	0,133	0,193	0,674

In Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 sind die entsprechenden Rußpartikelgrößenverteilungen für zwei Flammenhöhen  $HAB = 6$  mm und  $HAB = 10$  mm und in Abbildung 5.21 die entsprechenden axialen Profile des Rußvolumenbruchs und der Gesamtanzahl-dichte für die drei untersuchten Flammen dargestellt.

Abbildung 5.19: Vergleich der Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen- und Ethin-Flammen mit konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,07$ Abbildung 5.20: Vergleich der Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen- und Ethin-Flammen mit konstantem C/O-Verhältnis  $C/O = 0,69$ 

Der Vergleich der Partikelgrößenverteilungen in der Ethen- und Ethin-Flamme mit konstantem Äquivalenzverhältnis zeigt deutlich, dass das C/O-Verhältnis einen massiven Einfluss auf die Rußbildung hat. Für eine Flammenhöhe von  $HAB = 6$  mm zeigt die Ethen-Flamme eine unimodale und die Ethin-Flamme bereits eine stark ausgeprägte bimodale Partikelverteilung. Für beide Brennstoffe ergeben sich bei  $HAB = 10$  mm zwar bimodale Verteilungen, allerdings liegen die medianen Durchmesser des Koagulationspeaks bei circa 5 nm für die Ethen- und bei circa 30 nm für die Ethin-Flamme. Dass die Rußbildung

in der Flamme mit dem höheren C/O-Verhältnis viel stärker ausgeprägt ist, bestätigt sich auch in den Verläufen der Rußvolumenbrüche. So befinden sich die Werte für den Rußvolumenbruch für Ethin circa zwei Zehnerpotenzen über denen für Ethen. Die Gesamtanzahldichten der Rußpartikel in der Flamme liegen hingegen weit unter denen der Ethen-Flamme.

Beim Vergleich der Rußpartikelgrößenverteilungen der Ethen- und Ethin-Flamme mit konstantem C/O-Verhältnis fällt sofort auf, dass die Verteilungen näher zusammen liegen. Für  $HAB = 6$  mm dominiert in der Ethen-Flamme die Bildung der Primärteilchen, wohingegen in der Ethin-Flamme bereits der zweite Peak der Verteilung, welcher einer logarithmischen Normalverteilung folgt und zeigt, dass die Partikel bereits zu größeren Partikeln angewachsen sind, ausgeprägt ist. Der Vergleich der Koagulationspeaks der Verteilungen beider Flammen in einer Flammenhöhe von 10 mm im rechten Diagramm der Abbildung zeigt sehr ähnliche Verläufe. Der mediane Partikeldurchmesser liegt für Ethen und Ethin bei circa 5 nm. Allerdings ist bei der Rußpartikelgrößenverteilung in der Ethin-Flamme kein deutlicher Nukleationsmodus mehr zu erkennen, was darauf hindeutet, dass die Partikelneubildung stark minimiert ist. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Partikelbildung in der Ethen-Flamme im Vergleich zur Ethin-Flamme verzögert stattfindet. Dies ist damit zu begründen, dass während der Verbrennungsreaktionen in der Flamme das Ethen zuerst in Ethin aufgespalten werden muss, um dann weiter auf dem Weg zur Bildung von Rußpartikeln zu reagieren. In der Ethin-Flamme startet die Rußbildung bei entsprechenden Bedingungen sofort aus dem Brennstoffmolekül heraus.

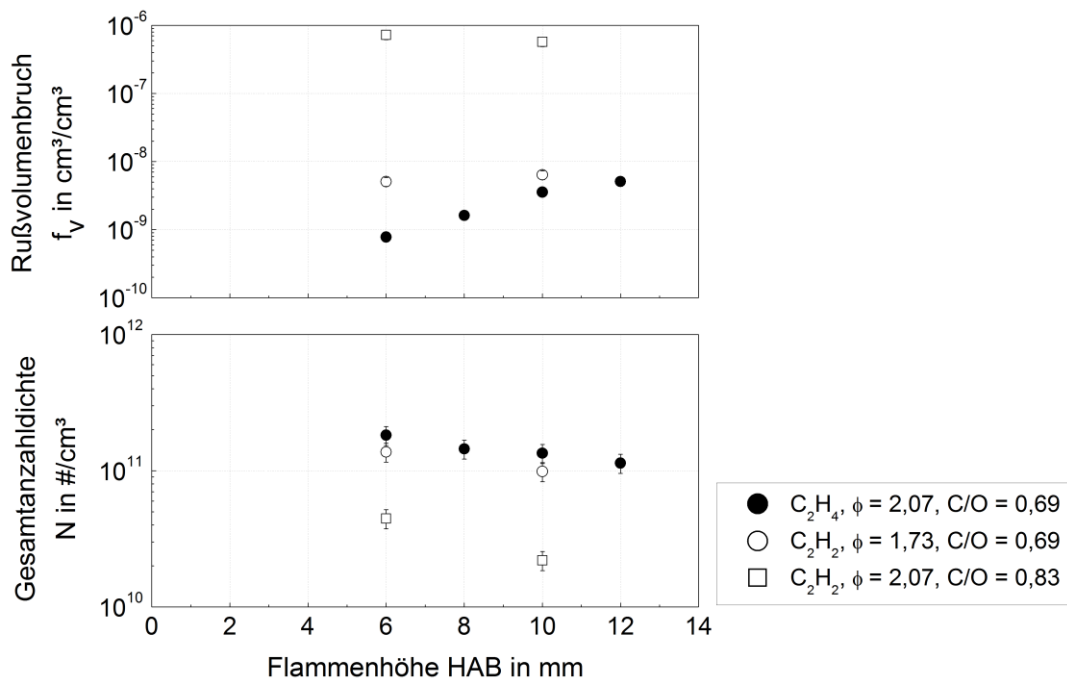


Abbildung 5.21: Vergleich der Rußvolumenbrüche (oben) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen- und Ethin-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Diese Erkenntnisse bestätigen die Arbeiten der Gruppe um Maricq [Maricq 2006]. Es muss außerdem festgehalten werden, dass die maximalen Flammentemperaturen,

welche mittels Thermoelement gemessen und anschließend strahlungskorrigiert wurden, für die Untersuchungen bei konstantem  $C/O$ -Verhältnis mit 1765 K für die Ethen-Flamme und 1738 K für die Ethin-Flamme keinen großen Unterschied aufweisen, der die beschriebenen Beobachtungen erklären würde. Außerdem liegen die Werte für Rußvolumenbruch und Gesamtanzahldichte der beiden untersuchten Brennstoffe sehr nah beieinander. Die Gesamtanzahldichte beträgt in einer Flammenhöhe von  $HAB = 10$  mm für Ethen  $1,35 \cdot 10^{11} \text{ \#/cm}^3$  und  $9,88 \cdot 10^{10} \text{ \#/cm}^3$  für Ethin.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass der im Rahmen dieser Arbeiten entwickelte Versuchsaufbau inklusive der verwendeten Messtechniken und die experimentellen und numerischen Methoden für die Untersuchungen der Flammenstruktur und Rußbildung von sowohl schwach rußenden als auch stark rußenden Flammen geeignet sind.

## 6 Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung in Ethen-Flammen

Im Folgenden werden die experimentellen und numerischen Ergebnisse zur Rußbildung in laminaren, vorgemischten, stationären, unterstöchiometrischen Ethen/Ethanol-Flammen vorgestellt. Ziel war es, den Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung des Referenzbrennstoffes Ethen zu untersuchen. Die Zusammensetzungen der unverbrannten Eduktgemische für alle untersuchten Flammen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die schrittweise Ethanolbeimischung wurde im Bereich von 0% bis 60% des Gesamtkohlenstoffes des Brennstoffgemisches variiert und es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In den ersten Versuchen (Flammen X) wurde das Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 2,2 / 2,3 / 2,4$ ) konstant gehalten. Mit der Beimischung von Ethanol bei konstantem Äquivalenzverhältnis verändert sich das C/O-Verhältnis, welches ein wichtiger Einflussparameter auf die Rußbildung in Flammen ist. Deshalb wurde eine weitere Versuchsreihe (Flammen Y) bei konstantem C/O-Verhältnis ( $C/O = 0,68 / 0,70 / 0,72, 0,74$ ) durchgeführt. Dabei ergibt sich für ein konstantes C/O-Verhältnis von beispielsweise 0,70 ein Äquivalenzverhältnis im Bereich von 2,10 für 0% bis 2,35 für 30% Ethanolbeimischung. Für alle untersuchten Flammen bestand der Oxidatorstrom aus 21 Vol.-% Sauerstoff und 79 Vol.-% Argon, die Edukte wurden auf eine konstante Temperatur von 323 K vorgewärmt und die Kaltgasgeschwindigkeit des unverbrannten Brennstoff-/Oxidatorgemisches betrug 8 cm/s bei 273 K und 1 bar (in einem leeren Zylinder des gleichen Durchmessers).

Im Folgenden werden die axialen Profile der mittels Chemilumineszenz-Verfahren ermittelten Verbrennungsradikale und der mittels Gaschromatographie erzeugten wichtigsten gasförmigen Flammenspezies und die mit dem SMPS gemessenen Rußpartikelgrößenverteilungen für verschiedene Flammenhöhen für die beiden Flammenserien im Detail beschrieben, um den Einfluss der Ethanolbeimischung auf die Flammenchemie und somit die Rußbildung zu erläutern. Für zwei Flammen mit konstantem Äquivalenzverhältnis werden dabei nicht nur die experimentellen, sondern auch numerische Ergebnisse vorgestellt, welche zu einem noch besseren Verständnis der in der Flamme ablaufenden Prozesse führen.

Tabelle 6.1: Eigenschaften der untersuchten Ethen/Ethanol-Flammen

Ethanol in %	$\phi$	C/O- Ver- hältnis	Molanteile des unverbrannten Gemisches $x_i$				T <sub>adiabat</sub> in K
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	O <sub>2</sub>	Ar	
Flammen X: Äquivalenzverhältnis $\phi$ = konstant							
Flammen X1: $\phi$ = 2,2							
0	2,20	0,73	0,1334	0,0000	0,1820	0,6846	
5	2,20	0,72	0,1267	0,0067	0,1820	0,6846	
10	2,20	0,71	0,1201	0,0133	0,1820	0,6846	
20	2,20	0,68	0,1067	0,0267	0,1820	0,6846	
30	2,20	0,66	0,0934	0,0400	0,1820	0,6846	
40	2,20	0,64	0,0800	0,0534	0,1820	0,6846	
Flammen X2: $\phi$ = 2,3*							
0	2,30	0,77	0,1386	0,0000	0,1809	0,6805	2084
5	2,30	0,75	0,1317	0,0069	0,1809	0,6805	
10	2,30	0,74	0,1248	0,0138	0,1809	0,6805	
30	2,30	0,69	0,0970	0,0416	0,1809	0,6805	
50	2,30	0,64	0,0693	0,0693	0,1809	0,6805	1883
Flammen X3: $\phi$ = 2,4							
0	2,40	0,80	0,1438	0,0000	0,1798	0,6764	
10	2,40	0,77	0,1294	0,0144	0,1798	0,6764	
20	2,40	0,74	0,1151	0,0287	0,1798	0,6764	
30	2,40	0,71	0,1007	0,0431	0,1798	0,6764	
40	2,40	0,69	0,0863	0,0575	0,1798	0,6764	
50	2,40	0,67	0,0719	0,0719	0,1798	0,6764	
60	2,40	0,65	0,0575	0,0863	0,1798	0,6764	
Flammen Y: C/O-Verhältnis = konstant							
Flammen Y1: C/O = 0,68							
20	2,19	0,68	0,1063	0,0266	0,1821	0,6850	
30	2,27	0,68	0,0960	0,0412	0,1812	0,6816	
Flammen Y2: C/O = 0,70							
0	2,10	0,70	0,1282	0,0000	0,1831	0,6887	2217
5	2,14	0,70	0,1236	0,0065	0,1827	0,6872	2172
10	2,18	0,70	0,1190	0,0132	0,1822	0,6856	
20	2,26	0,70	0,1092	0,0273	0,1813	0,6822	
30	2,35	0,70	0,0988	0,0423	0,1804	0,6785	1928
Flammen Y3: C/O = 0,72							
0	2,16	0,72	0,1313	0,0000	0,1824	0,6863	
5	2,20	0,72	0,1267	0,0067	0,1820	0,6846	
10	2,24	0,72	0,1220	0,0136	0,1815	0,6829	
20	2,33	0,72	0,1121	0,0280	0,1806	0,6793	
30	2,42	0,72	0,1014	0,0435	0,1796	0,6755	
Flammen Y4: C/O = 0,74							
0	2,22	0,74	0,1345	0,0000	0,1818	0,6837	
5	2,26	0,74	0,1299	0,0068	0,1813	0,6820	
10	2,31	0,74	0,1251	0,0139	0,1808	0,6802	
20	2,40	0,74	0,1151	0,0287	0,1798	0,6764	
30	2,50	0,74	0,1042	0,0446	0,1788	0,6724	

\*Flammen wurden auch numerisch untersucht

### 6.1 Ethen/Ethanol-Flammen mit konstantem Äquivalenzverhältnis

In Abbildung 6.1 sind Fotos der Flammen mit Ethanolbeimischungen von 0%, 5%, 10%, 30% und 50% bei einem konstanten Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,3$  gezeigt, wobei schon hier anhand der Intensität des gelben Rußleuchtens deutlich wird, dass die Rußbildung mit steigendem Ethanolanteil im Brennstoffgemisch minimiert wird.



Abbildung 6.1: Fotos von Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  für verschiedene Ethanolbeimischungen

Die Intensitätsprofile der  $\text{OH}^*$ - und  $\text{CH}^*$ -Radikale sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Im rechten Diagramm in den Abbildungen sind jeweils die relevanten Ausschnitte vergrößert dargestellt, um Einzelheiten besser erkennen zu können.

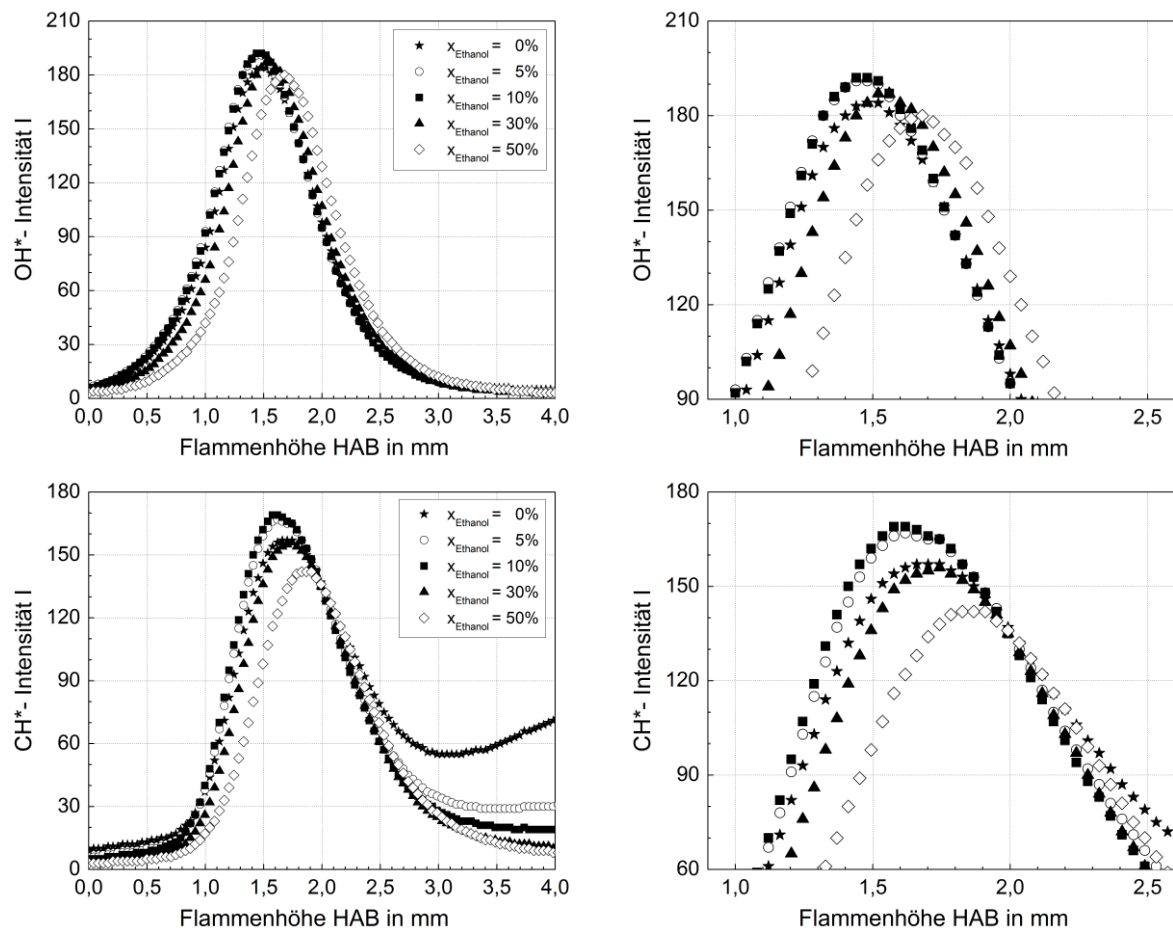


Abbildung 6.2:  $\text{OH}^*$ - (oben) und  $\text{CH}^*$ - (unten) Intensitätsprofile in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen (rechts: Vergrößerung)

Abbildung 6.2 oben zeigt den Einfluss des Ethanols auf die  $\text{OH}^*$ -Intensität der untersuchten Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis. Ethanol führt bis zu einer Bei-

mischung von 10% zu einer Erhöhung der Intensität. Dies kann damit begründet werden, dass durch die Pyrolyse des Ethanols Wasser gebildet wird, welches mit den zur Verfügung stehenden H-Radikalen zu Hydroxyl-Radikalen und Wasserstoff reagiert, weshalb die Konzentration von  $\text{OH}^*$  zunimmt. Bei höheren Zugaben sinkt die Intensität und das lokale Maximum verschiebt sich stromabwärts zu höheren  $HAB$ -Werten. Gründe dafür sind die Senkung der adiabaten Flammentemperatur, damit einhergehend eine Veränderung der Wärmefreisetzungsrate sowie die Herabsetzung der laminaren Brenngeschwindigkeit mit höheren Ethanolgehalten.

Die Verläufe der  $\text{CH}^*$ -Intensitäten für die fünf untersuchten Ethen/Ethanol-Flammen sehen ähnlich aus wie für das  $\text{OH}^*$ -Radikal. Auch hier zeigt sich, dass die Beimischung von Ethanol  $> 10\%$  zu einer Intensitätsabnahme und einer stromabwärtsgelagerten Verschiebung des Maximums führt. Der Hauptvorläufer des  $\text{CH}^*$ -Radikals ist der gasförmige Rußvorläufer Ethin (siehe Kapitel 3.6.1), welcher in den Flammen mit Ethanolbeimischung nur noch vermindert gebildet wird, sodass auch die Konzentration des  $\text{CH}^*$ -Radikals in den Flammen stark abnimmt. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die Beimischung von 5% und 10% Ethanol noch keine Verschiebung der Intensitätsprofile zu größeren Flammenhöhen bewirkt.

In Abbildung 6.3 links sind die Verläufe des Rußleuchtens in Abhängigkeit von der Flammenhöhe dargestellt und im Vergleich dazu die Rußvolumenbrüche aus den SMPS-Messungen für die fünf untersuchten Ethen/Ethanol-Flammen, welche im Folgenden noch genauer beschrieben werden. Es wird deutlich, dass die Ergebnisse der optischen Messung die qualitativen Trends der Ergebnisse, welche invasiv gemessen wurden, bestätigen.

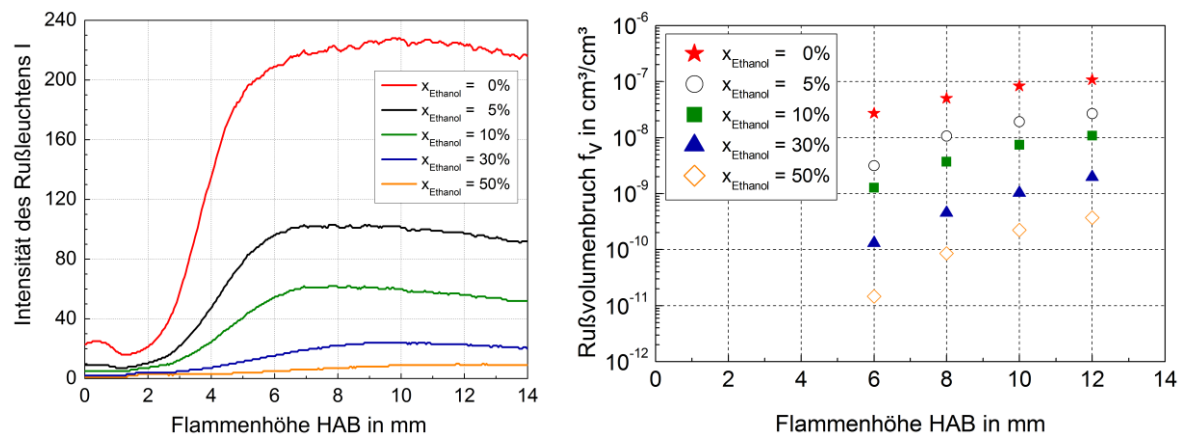


Abbildung 6.3: Rußleuchten-Intensitätsprofile (links) und Rußvolumenbrüche (rechts) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen

Die Beobachtung, dass die Rußbildung mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff abnimmt, spiegelt sich auch in den gemessenen Rußpartikelgrößenverteilungen in unterschiedlichen Höhen der Flamme wieder, wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist. Schon bei einer geringen Beimischung von Ethanol von 5% des Gesamtkohlenstoffmolenstromes ist für alle vier dargestellten Flammenhöhen erkennbar, dass sich die Partikelgrö-



ßenverteilung nach links, hin zu kleineren Partikeldurchmessern, verschiebt. Mit zunehmender Ethanolbeimischung werden nicht nur die mittleren Partikeldurchmesser des Koagulationsmodus kleiner (für  $HAB = 10$  mm: 12 nm für 0% Ethanol und 4 nm für 30% Ethanol), sondern auch die geometrischen Standardabweichungen sinken, d. h. die Peaks werden schmaler (für  $HAB = 10$  mm: 1,55 nm für 0% Ethanol und 1,16 nm für 30% Ethanol). Ab einer Beimischung von 50% Ethanol wird die bimodale Rußpartikelgrößenverteilung für alle Flammenhöhen sogar unimodal, d. h. dass nur noch die Primärpartikel des Rußes in der Flamme vorhanden sind. Der maximale Partikeldurchmesser für eine Flammenhöhe von 10 mm beträgt für die reine Ethen-Flamme 69 nm und für die Flamme mit der höchsten Ethanolbeimischung nur noch 5 nm. Dies ist auf das stark gehemmte Oberflächenwachstum aufgrund der geringeren Ethin- und Pyrenkonzentration im Flammengas zurückzuführen, was nachfolgend noch näher erläutert wird.

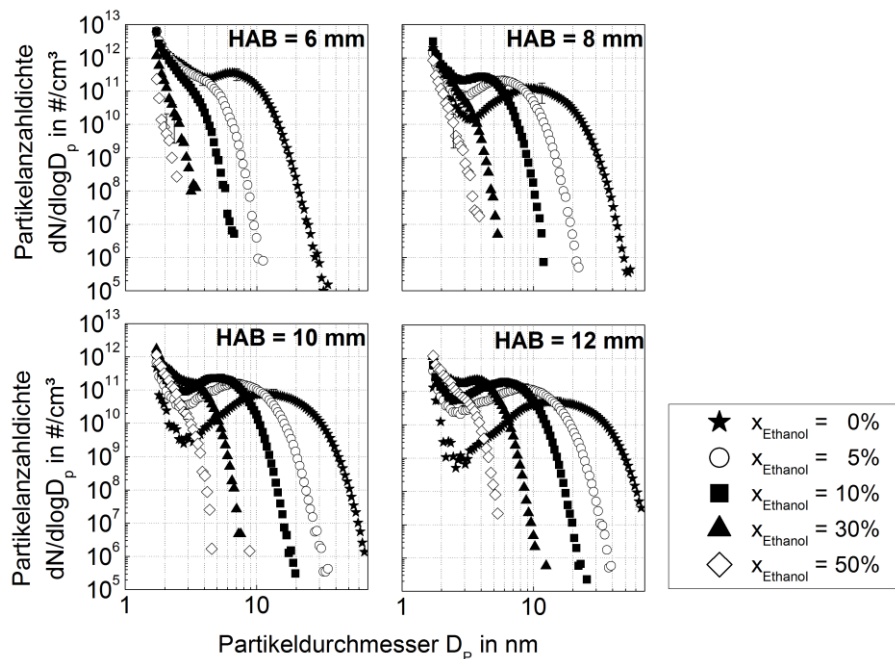


Abbildung 6.4: Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  bei  $HAB = 6$  mm / 8 mm / 10 mm / 12 mm für verschiedene Ethanolbeimischungen

Dass die Rußbildung in der Flamme mit zunehmendem Anteil an Ethanol im Brennstoff sinkt, ist auch in den Verläufen des Rußvolumenbruchs in Abbildung 6.5 rechts deutlich sichtbar. Ein reiner Effekt aufgrund der veränderten Flammentemperatur durch die Zugabe von Ethanol kann dabei ausgeschlossen werden, wie in Abbildung 6.5 oben anhand der gemessenen und strahlungskorrigierten, axialen Temperaturprofile deutlich wird. Nur sehr kleine Unterschiede in der maximalen Flammentemperatur und der axialen Lage dieser sind erkennbar. Die Temperaturmaxima werden für alle Flammen bei einer Höhe von circa 3 mm erreicht. Die höchsten Temperaturen weist die Flamme mit 50% Ethanolbeimischung mit 1737 K auf und die niedrigste Temperatur in der Flammenfront hat die reine Ethen-Flamme mit 1699 K. Tendenziell sind die Temperaturen in der Flamme leicht höher, wenn Ethanol beigemischt wird, vor allem für größere Flammenhöhen, was in der

reduzierten Rußbildung in der Flamme und somit den geringeren Wärmeverlusten durch Rußstrahlung begründet liegt. Die Unterschiede bewegen sich jedoch im Rahmen der Fehler der Temperaturmessung mittels Thermoelement.

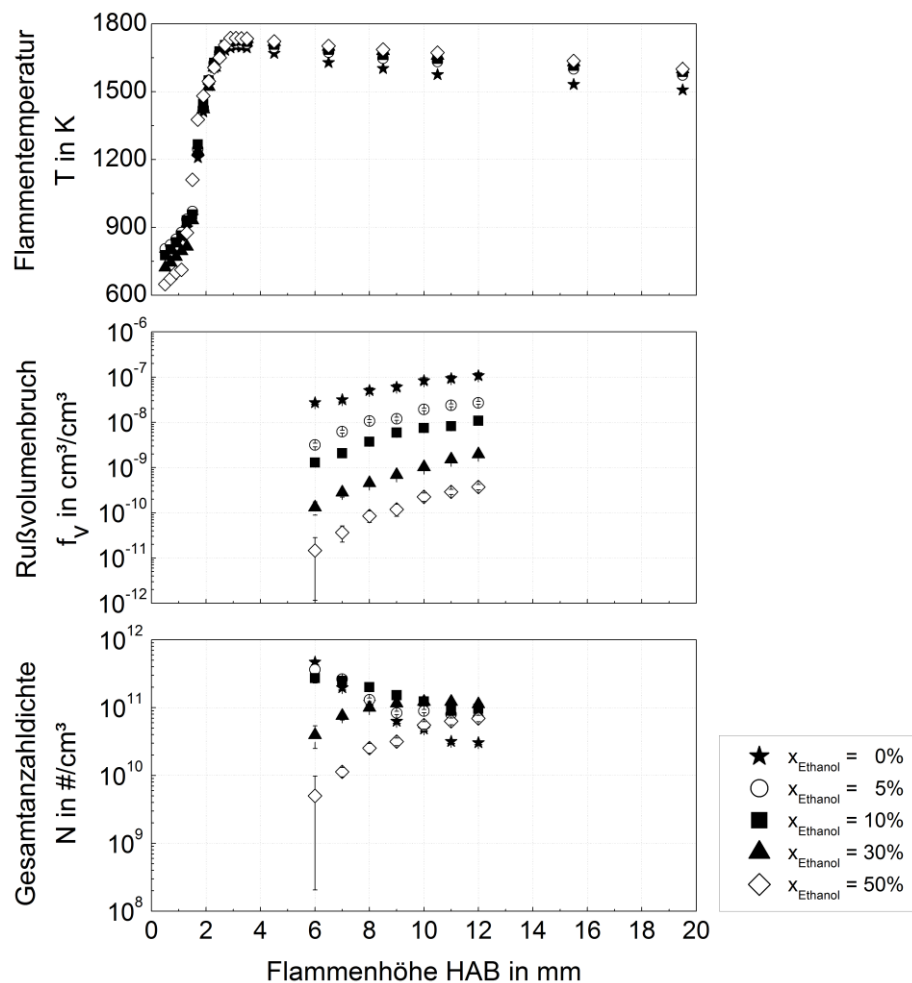


Abbildung 6.5: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen

Die Verläufe des Rußvolumenbruchs in Abhängigkeit von der Flammenhöhe zeigen alle das gleiche Verhalten und sind für die verschiedenen Ethanolbeimischungen beinahe nur entlang der y-Achse parallel verschoben. Für eine Flammenhöhe von 12 mm beträgt der Rußvolumenbruch für eine Beimischung von 5% Ethanol circa 25% des Wertes der reinen Ethen-Flamme und für einen Ethanolanteil von 50% nur noch 0,4%. Für die Flammen mit 0%, 5% und 10% Ethanolbeimischung ist anhand der Abbildung 6.5 zu erkennen, dass die Gesamtanzahldichten der Rußpartikel über der Flammenhöhe stetig sinkt, was typisch aufgrund der stattfindenden Koagulationsprozesse ist. Der Abfall wird dabei immer geringer. Für die Flammen mit 30% und 50% hingegen wird deutlich, dass die Verläufe der Gesamtanzahldichte stetig ansteigen, was darauf hindeutet, dass auch in den großen Flammenhöhen noch sehr viele Primärpartikel gebildet werden und Koagulationsprozesse zwischen den Partikeln vermindert auftreten. Dieses Verhalten führt dazu, dass die Ge-

samtanzahldichten der Flammen mit Ethanolbeimischungen von 5% bis 50% in einer Flammenhöhe von 12 mm nahezu gleich sind.

Demnach zeigt sich, dass der Einsatz des oxygenierten Brennstoffs Ethanol zwar eine deutliche Abnahme der entstandenen Rußmenge bewirkt, die Anzahl von kleinen Partikel jedoch nahezu unverändert bleibt, was die Erkenntnisse von Salamanca et al. bestätigt [Salamanca 2012\_1, Salamanca 2012\_2]. Aus gesundheitlicher bzw. toxikologischer Sicht sind vor allem diese kleinen Rußpartikel aufgrund ihrer Lungengängigkeit als problematisch zu betrachten. Für die Flammen ohne Ethanolbeimischung und mit 50% Ethanol im Brennstoffgemisch wurden zum besseren Verständnis zusätzlich zu den Experimenten numerische Simulationen mittels *Chemkin* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 graphisch dargestellt.

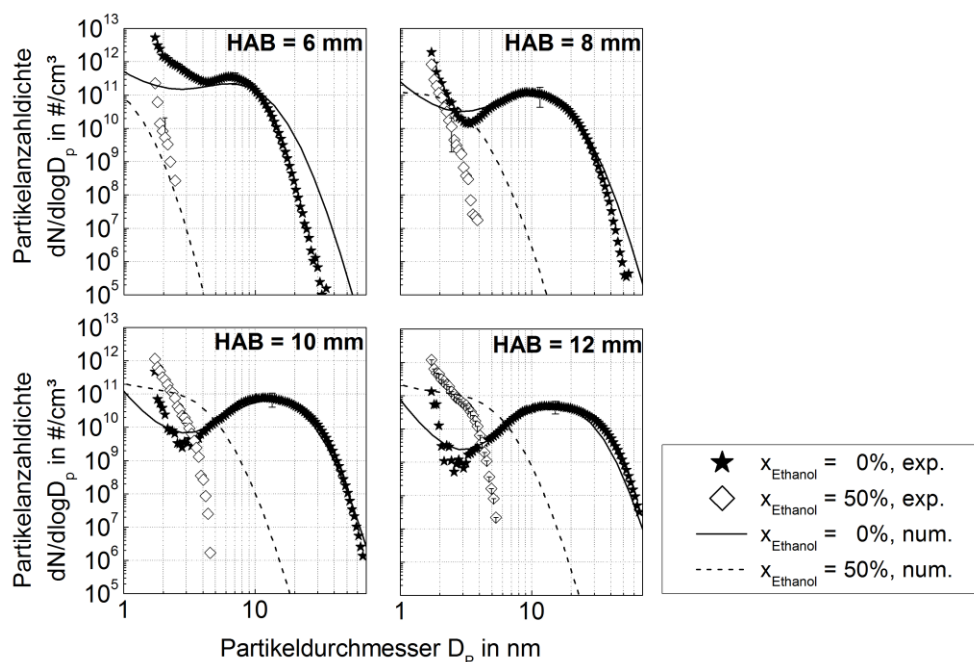


Abbildung 6.6: Gemessene und berechnete Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  bei  $HAB = 6\text{ mm} / 8\text{ mm} / 10\text{ mm} / 12\text{ mm}$  für zwei Ethanolbeimischungen

Auch in den numerischen Ergebnissen ist ersichtlich, dass bei Zumischung von Ethanol deutlich weniger Ruß gebildet wird, was sich in Form einer Reduzierung der Ausbildung des zweiten Modus der Partikelgrößenverteilung äußert. Das eingesetzte Rußmodell kann diesen Effekt zwar qualitativ erfassen, allerdings ist offensichtlich, dass die simulierten Partikelgrößenverteilungen der schwächer rußenden Flamme mit Ethanolbeimischung viel stärker ausgeprägt sind, d. h. dass diese zu größeren Partikeldurchmessern verschoben sind. Die berechneten axialen Profile für Rußvolumenbruch und Gesamtanzahldichte stimmen qualitativ sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Auch hier ist zu erkennen, dass sowohl Rußvolumenbruch als auch Gesamtanzahldichte für die Flamme mit 50% Ethanolbeimischung durch das Modell leicht unterschätzt werden.

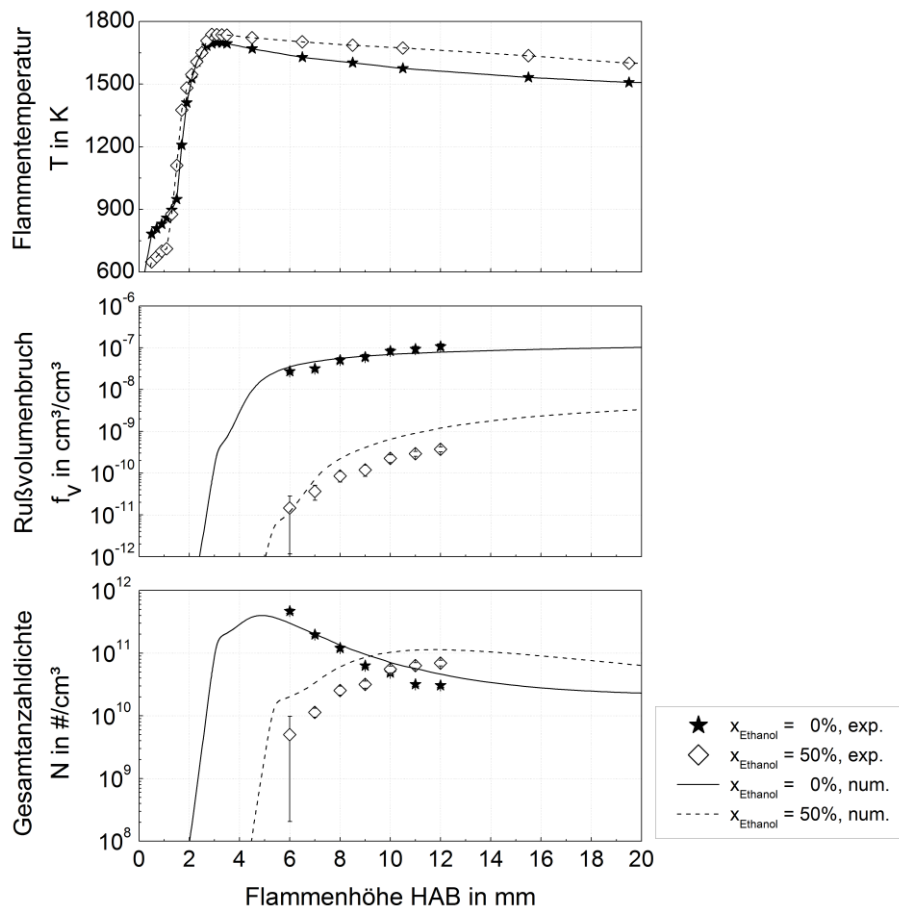


Abbildung 6.7: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen (Symbole: Experiment, Linien: Numerik)

Um den Einfluss des Ethanols auf die Rußbildung in Ethen-Flammen besser zu verstehen, wurden axiale Profile der wichtigsten gasförmigen Spezies in ausgewählten Flammen gemessen. In Abbildung 6.8 sind die mit dem Gaschromatographen gemessenen und die mittels *Chemkin* berechneten Profile für die Hauptspezies  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und die gasförmigen Rußvorläufer  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  in der reinen Ethen-Flamme und der Flamme mit 50% Ethanolbeimischung dargestellt. Außerdem sind die Gleichgewichtskonzentrationen der jeweiligen Spezies bei der gemessenen und strahlungskorrigierten Temperatur in einer Flammenhöhe von 10,5 mm für beide Flammen angegeben.

Beim Vergleich der Speziesprofile der reinen Ethen-Flamme und der Flamme mit 50% Ethanolbeimischung sind klare Trends erkennbar: Die Zugabe von Ethanol zum Brennstoff sorgt dafür, dass die Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen im Flammengas zunehmen. Die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid ist für die reine Ethen-Flamme und für kleine Flammenhöhen geringfügig höher, nimmt aber für größere Flammenhöhen ungefähr den gleichen Wert an wie für die Flamme mit Ethanolbeimischung. Diese Trends werden auch durch die berechneten Gleichgewichtswerte bestätigt. Die Konzentrationen von Ethin und Benzol nehmen mit der Ethanolbeimischung ab. Gerade diese Absenkungen sind ein wichtiges Zeichen dafür, dass auch die Rußbildung mit

der Ethanolbeimischung abnimmt, da beide wichtige gasförmige Rußvorläufer sind. Die geringere Konzentration der Rußvorläufer in der Flamme mit Ethanolbeimischung lässt sich mit dem geringeren Anteil an Ethen im Brennstoffgemisch und daraus folgend einem geringeren C/O-Verhältnis erklären.

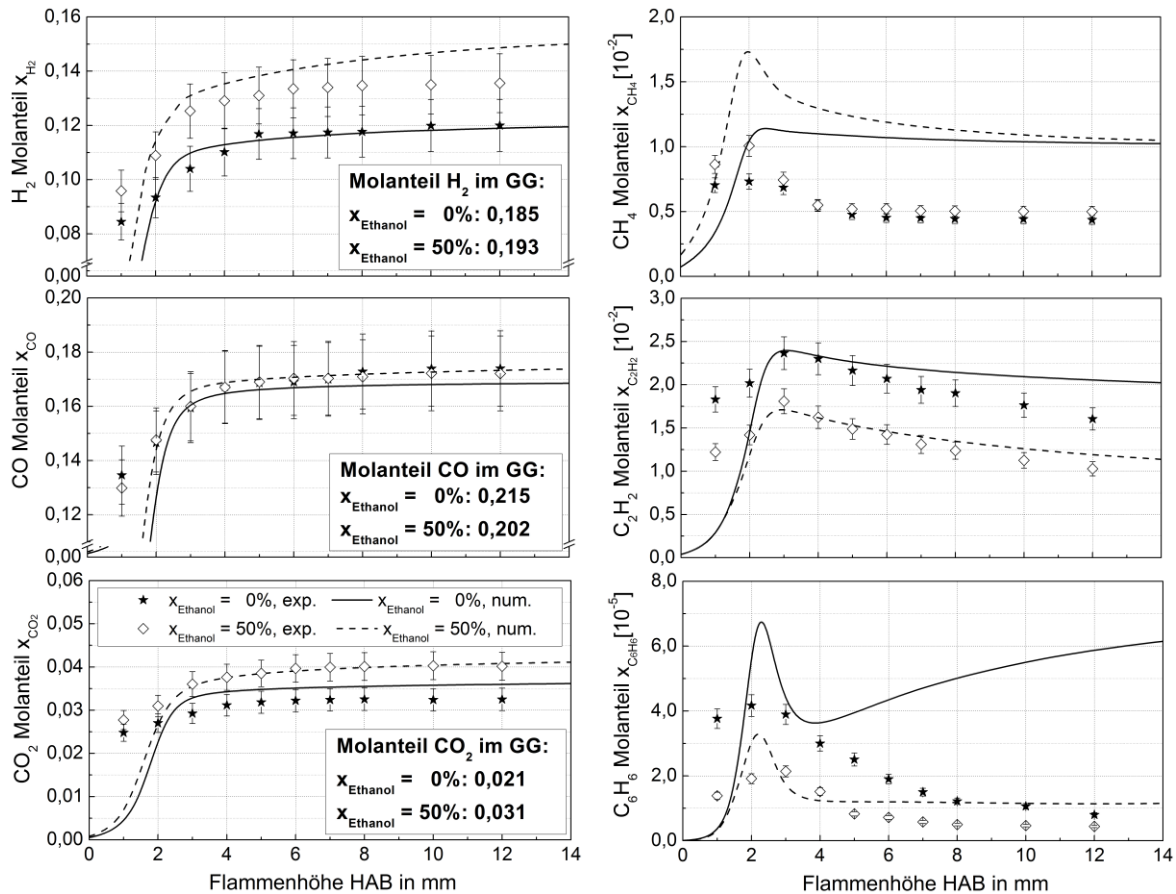


Abbildung 6.8: Gemessene und berechnete Flammenspeziesprofile (trocken) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen

Die simulierten Ergebnisse stimmen für die Hauptspezies H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> qualitativ und quantitativ sehr gut mit den experimentellen Werten überein, d. h. dass die Effekte der Ethanolbeimischung sichtbar sind und sich die berechneten Werte weitestgehend innerhalb der Fehlerbalken der Messwerte befinden. Für die untersuchten Kohlenwasserstoffe ergeben sich ähnliche Abweichungen zwischen Experiment und Numerik wie schon in Kapitel 5.1 für die Untersuchungen in den reinen Ethen-Flammen beschrieben. Das Maximum der axialen Speziesprofile ist stärker ausgeprägt, die Gradienten sind größer und es ist eine axiale Verschiebung der Graphen erkennbar. Wichtige gasförmige Rußvorläufer sind neben Ethin und Benzol auch das Propargyl-Radikal C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> und das Pyren C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>. Da diese mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik aufgrund des Messbereichs nicht experimentell bestimmt werden konnten, wurden die axialen Konzentrationsprofile dieser beiden Spezies berechnet und sind in Abbildung 6.9 graphisch dargestellt.

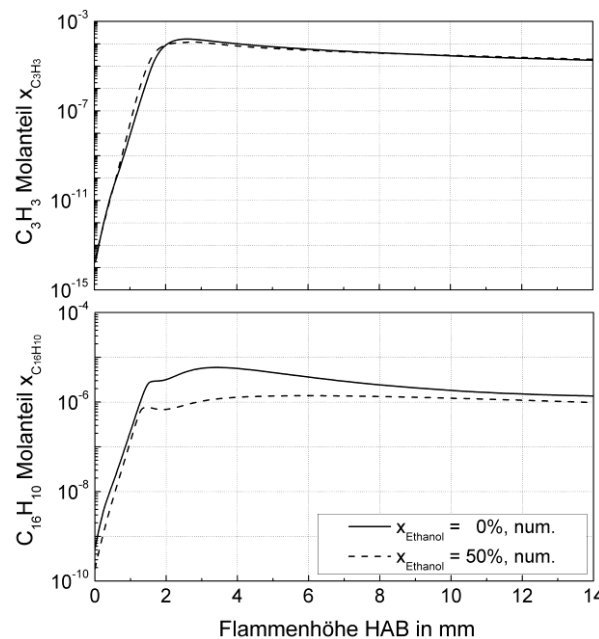


Abbildung 6.9: Berechnete Flammenspeziesprofile (trocken) von Propargyl-Radikal und Pyren in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen

Es ist nicht ersichtlich, dass die Zugabe von Ethanol signifikant die Konzentration von  $C_3H_3$  beeinflusst, aber eine ausgeprägte Abnahme des Pyrens im Flammengas wird bewirkt. Geringere Pyrenkonzentrationen führen basierend auf dem im Kapitel 4 erläuterten Nukleationsmechanismus zu einer Reduzierung der Partikelbildungsrate und zu einem verringerten Oberflächenwachstum, da sich weniger Pyrenmoleküle auf den Rußpartikeln ablagern können. Im Vergleich zur reinen Ethen-Flamme kommt es so zu einer deutlich langsameren Entwicklung des Rußpartikelwachstums für hohe Ethanolanteile, was die Erkenntnisse aus den vorher beschriebenen Ergebnissen der Rußpartikelphase bestätigt. Ein weiterer Effekt aufgrund der Ethanolbeimischung ist, dass neben dem Wachstum der Rußpartikel aufgrund von Kondensation auch das chemische Wachstum der Rußpartikel beeinflusst wird. Dabei findet eine Abspaltung von H-Atomen und Anlagerung von  $C_2H_2$ -Molekülen an der Rußoberfläche statt, wobei die Anzahl der zur Verfügung stehenden Reaktionsplätze stark temperaturabhängig ist. Diese nimmt mit zunehmender Temperatur ab. [Appel 2000, Frenklach 1991]

Die gemessenen Flammentemperaturprofile haben gezeigt, dass die maximalen Temperaturen in der Flamme mit Ethanolbeimischung am höchsten sind. Damit geht eine Abnahme der HACA-Reaktionsplätze einher, was wiederum eine Verringerung der HACA-Reaktionsraten bewirkt, wodurch der zweite Modus der Rußpartikelgrößenverteilung langsamer ausgebildet wird. Die Zugabe von Ethanol reduziert somit die Kinetik der Rußentstehungsprozesse.

Somit ist davon auszugehen, dass die Rußbildung durch die Beimischung von Ethanol verlangsamt wird. Um diesen Zusammenhang genauer zu verstehen, wurden einzelne Rußpartikelverteilungen mit ähnlichen Rußvolumenbrüchen, aber verschiedenen Ethanolanteilen miteinander verglichen. Die Abbildung 6.10 zeigt zwei Verteilungspaare

mit nahezu identischem Verlauf für die Flammen mit 5% und 10% Ethanolbeimischung bei unterschiedlichen Flammenhöhen bzw. Verweilzeiten. Es wird ersichtlich, dass das Partikelwachstum durch Koagulationsprozesse kleiner Partikel in Abhängigkeit vom Ethanolanteil im Brennstoff durch die Anwesenheit des Heteroatoms O verlangsamt wird.

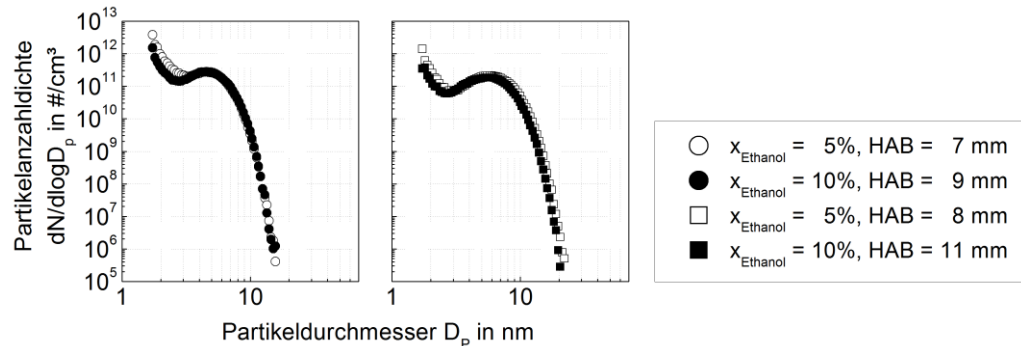


Abbildung 6.10: Vergleich zwischen ähnlichen Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$ : Vergleich von 5% Ethanol bei  $HAB = 7$  mm und 10% Ethanol bei  $HAB = 9$  mm (links); Vergleich von 5% Ethanol bei  $HAB = 8$  mm und 10% Ethanol bei  $HAB = 11$  mm (rechts)

Die Intensitätsprofile der  $OH^*$ - und  $CH^*$ -Radikale aus Abbildung 6.2 zeigen, dass der beschriebene Effekt der Verzögerung des Rußbildungsprozesses nicht nur aufgrund einer Verschiebung der Flammenfront verursacht durch die Ethanolbeimischung stattfindet. Auch für die beiden Extremfälle 0% und 50% Ethanol im Brennstoff ergibt sich für  $OH^*$  und  $CH^*$  jeweils nur eine Verschiebung der Maxima um 0,2 mm in Strömungsrichtung. Daraus lässt sich schließen, dass die festgestellte Verzögerung der Rußbildung nicht die Konsequenz aus einer starken Verlagerung der Flammenfront ist, sondern der chemische Einfluss des Ethanols maßgeblich ist.

Ethen/Ethanol-Flammen mit konstantem Äquivalenzverhältnis wurden außerdem für zwei weitere Äquivalenzverhältnisse  $\phi = 2,2$  und  $\phi = 2,4$  untersucht. Die Rußpartikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 6.11 und die daraus resultierenden Rußvolumenbrüche in den Ethen/Ethanol-Flammen normiert auf den Rußvolumenbruch der reinen Ethen-Flammen in Abhängigkeit des Ethanolanteils vom Gesamtkohlenstoff in Abbildung 6.12 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die beschriebenen Trends der Rußminderung bei Ethanolbeimischung für alle Äquivalenzverhältnisse auftreten. Allerdings wird bei Betrachtung der normierten Rußvolumenbrüche über dem Ethanolanteil im Brennstoffgemisch deutlich, dass der Effekt für Flammen mit höherem Äquivalenzverhältnis, also stark rußende Flammen stärker ausgeprägt ist. Dies bestätigt die Erkenntnisse von Salamanca et al. [Salamanca 2012\_1].



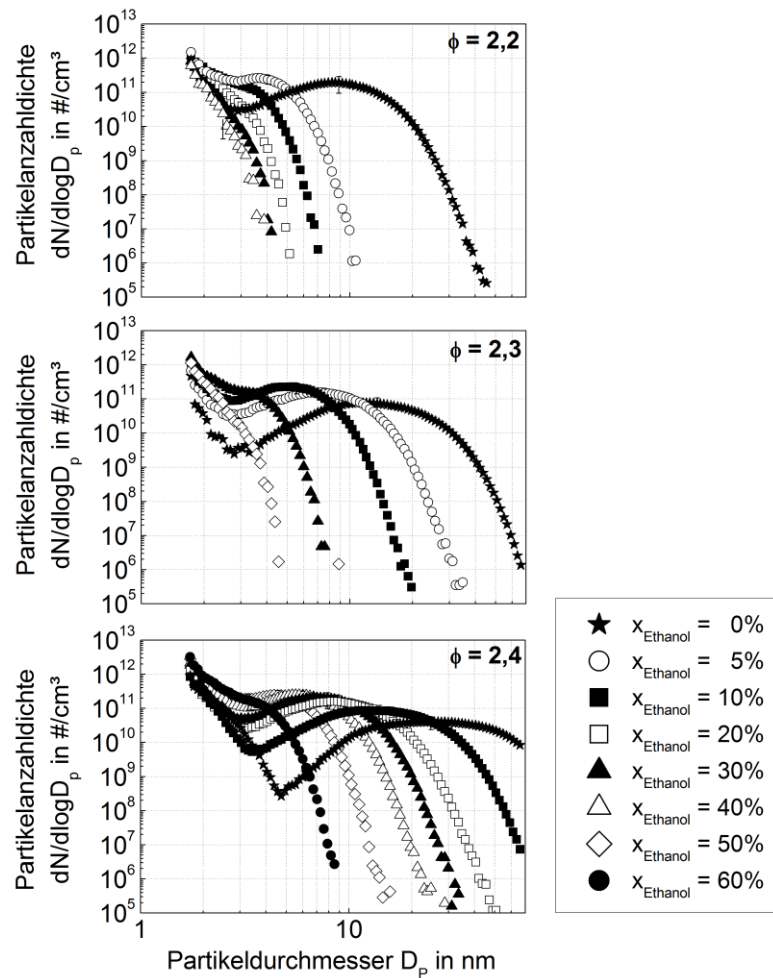


Abbildung 6.11: Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,2 / 2,3 / 2,4$  bei  $HAB = 10$  mm für verschiedene Ethanolbeimischungen

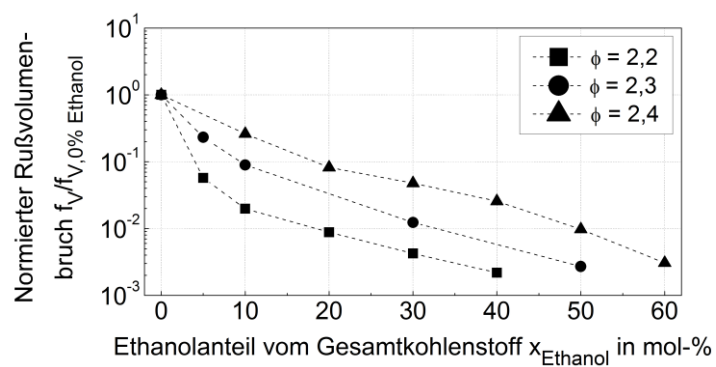


Abbildung 6.12: Rußvolumenbruch von Ethen/Ethanol-Flammen normiert auf Rußvolumenbruch von reinen Ethen-Flammen in Abhängigkeit des Ethanolanteils vom Gesamtkohlenstoff für verschiedene Äquivalenzverhältnisse bei  $HAB = 10$  mm

## 6.2 Ethen/Ethanol-Flammen mit konstantem C/O-Verhältnis

Die Untersuchungen zum Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung wurden noch weiter vertieft, indem in einer zusätzlichen Versuchsreihe das C/O-Verhältnis des Brenn-



stoff-/Oxidatorgemisches konstant auf 0,7 gehalten wurde und ebenfalls verschiedene Anteile von Ethanol am Gesamtkohlenstoffmolenstrom des Brennstoffes beigemischt wurden. Das C/O-Verhältnis, die Temperatur und die Brennstoffzusammensetzung haben in den untersuchten, stationären, laminaren, atmosphärischen Flammen den größten Einfluss auf den Rußbildungsprozess. Durch das unveränderte C/O-Verhältnis von 0,7 unabhängig von der Ethanolbeimischung ändert sich das Äquivalenzverhältnis im Bereich von 2,10 für 0% Ethanol bis 2,35 für 30% Ethanol. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Ethen/Ethanol-Flammen mit konstantem C/O-Verhältnis zusammenfassend dargestellt. Die Fotos der Flammen mit unterschiedlichen Ethanolbeimischungen zeigen bereits, dass das charakteristische gelb/orange Rußleuchten bei 10%iger Ethanolbeimischung im Vergleich zur reinen Ethen-Flamme schwächer ist und für einen Anteil des Ethanols von 30% am stärksten ausgeprägt ist.

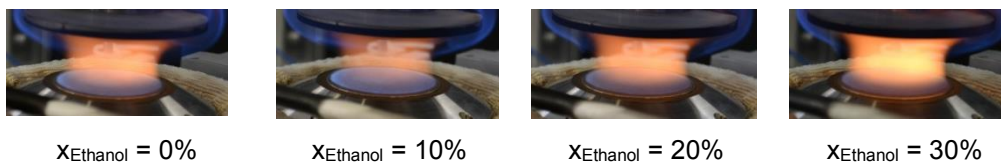


Abbildung 6.13: Fotos von Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis  $C/O = 0,7$  für verschiedene Ethanolbeimischungen

In Abbildung 6.14 sind die axialen Intensitätsprofile des  $\text{OH}^*$ - und  $\text{CH}^*$ -Radikals gezeigt. Die Vergrößerung der Diagramme auf der rechten Seite der Abbildung macht deutlich, dass es bei einer 5%igen Beimischung von Ethanol zunächst zu einem Anstieg der maximalen Intensitäten kommt, welche bei zunehmender Beimischung absinkt. Dabei ist außerdem zu beachten, dass sich die Lage des Maximums entsprechend der Intensität verlagert, d. h. mit sinkender Intensität zu größeren Flammenhöhen. Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass mit zunehmender Beimischung das Äquivalenzverhältnis steigt. Somit können die gleichen Gründe wie bei den Untersuchungen in den reinen Ethen-Flammen (siehe Kapitel 5) herangezogen werden. Eine Besonderheit stellt der anfängliche Anstieg der  $\text{OH}^*$ -Intensität für einen Ethanolanteil von 5% dar. Eine Erklärung hierfür könnte die vermehrte Bildung von OH-Radikalen durch Wasser sein, welche für größere Beimischungen durch die Effekte aufgrund des ansteigenden Äquivalenzverhältnisses überdeckt werden.

In Abbildung 6.15 ist der Verlauf des Rußleuchtens für alle untersuchten Flammen dargestellt. Es zeigt sich auch hier für eine Beimischung von 5% Ethanol eine Abnahme der Intensitäten, welche mit zunehmender Beimischung anschließend ansteigt. Dieser Effekt wird im Folgenden anhand der Ergebnisse aus der Untersuchungen mittels SMPS näher betrachtet.

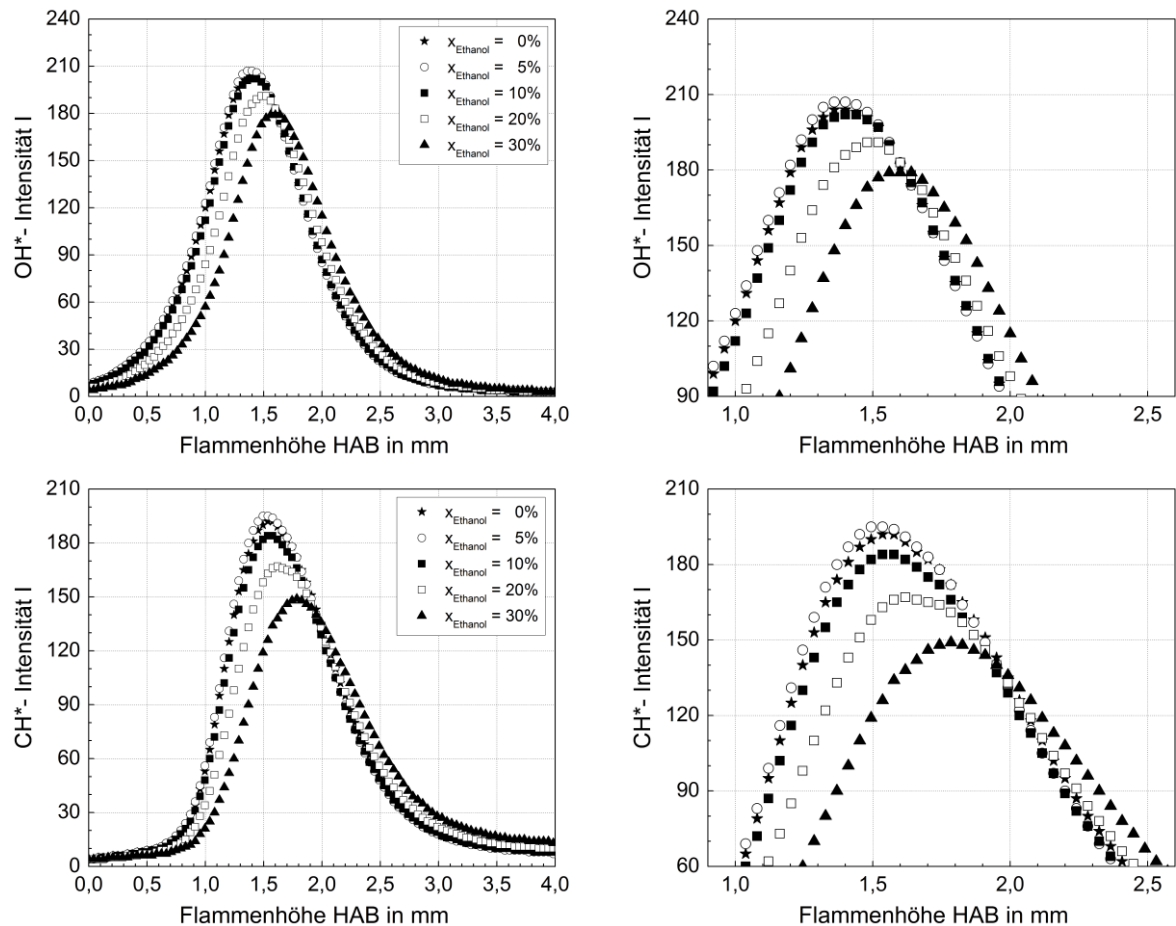


Abbildung 6.14: OH\*- (oben) und CH\*- (unten) Intensitätsprofile in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis  $C/O = 0,7$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen (rechts: Vergrößerung)

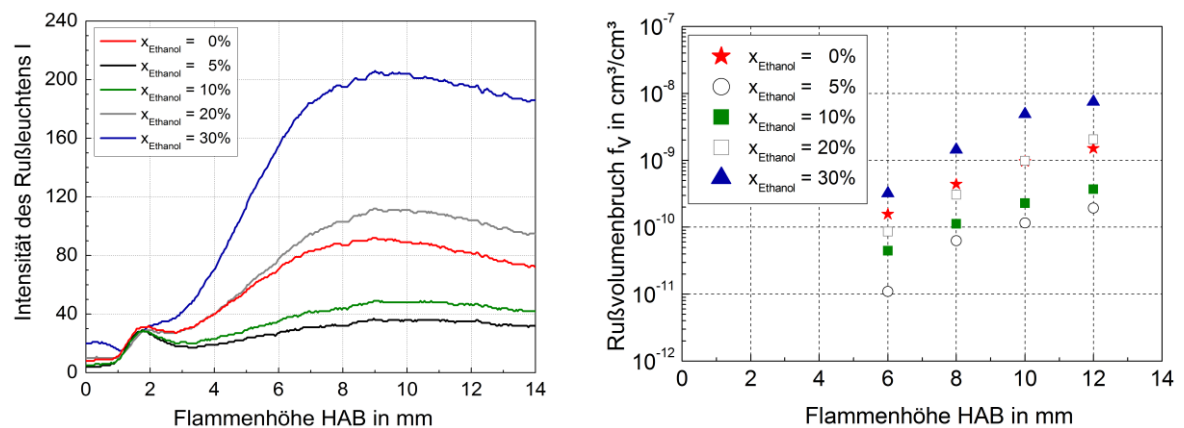


Abbildung 6.15: Rußleuchten- Intensitätsprofile (links) und Rußvolumenbrüche (rechts) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis  $C/O = 0,7$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen

Wie im Vorfeld bereits für die Versuchsreihe mit konstantem Äquivalenzverhältnis beschrieben, sind die Flammentemperaturen auch hier weitestgehend unabhängig von der Menge an Ethanol im Brennstoff (siehe Abbildung 6.17 oben).

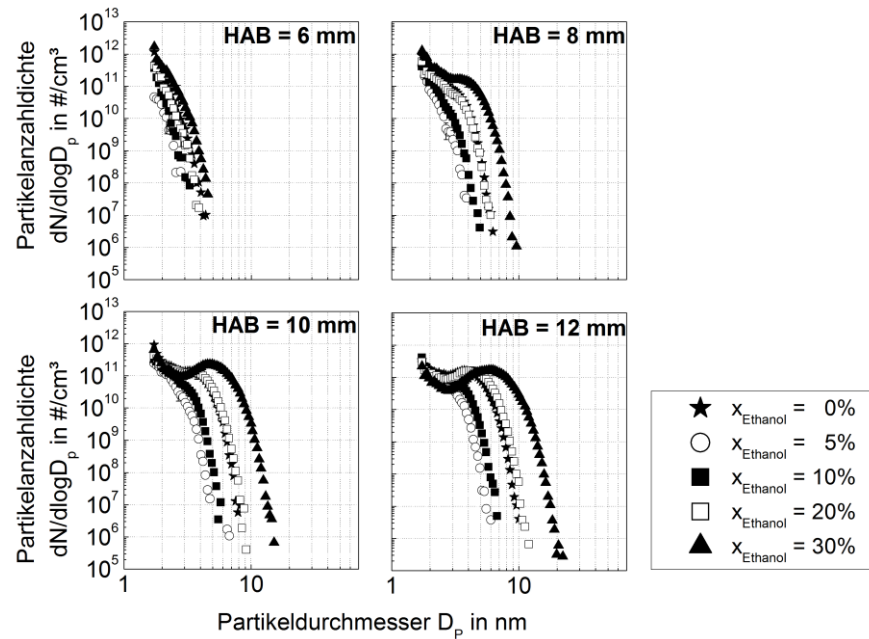


Abbildung 6.16: Rußpartikelgrößenverteilungen in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis  $C/O = 0,7$  bei  $HAB = 6 \text{ mm} / 8 \text{ mm} / 10 \text{ mm} / 12 \text{ mm}$  für verschiedene Ethanolbeimischungen

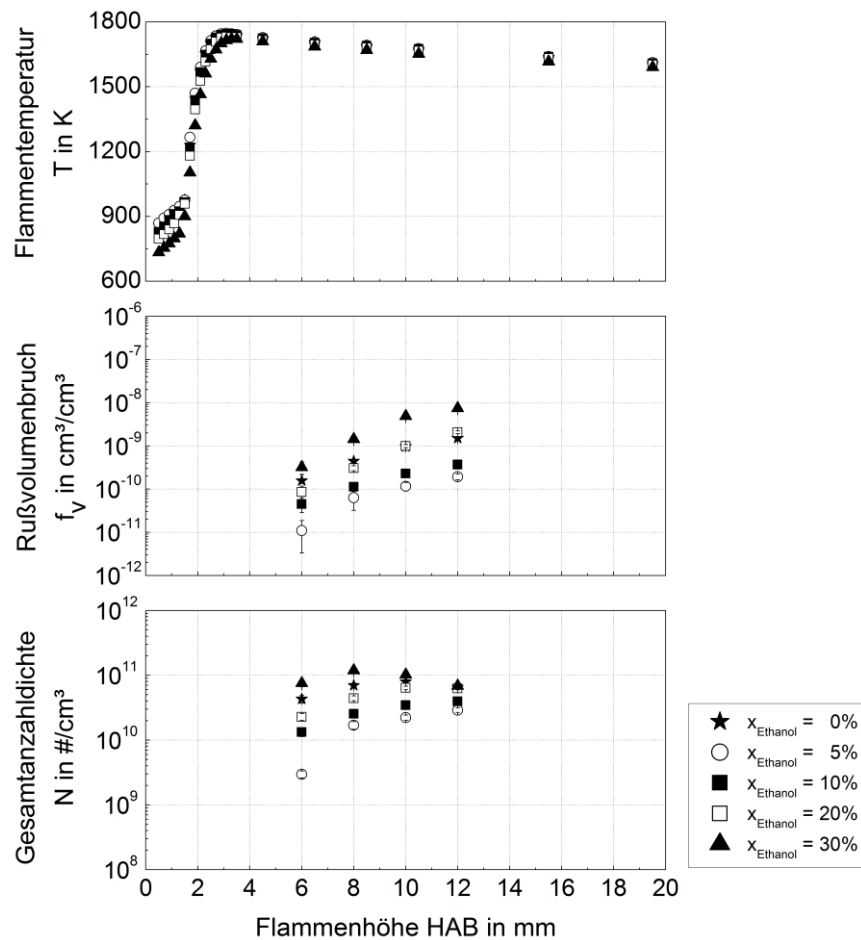


Abbildung 6.17: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis  $C/O = 0,7$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen

Die gemessenen Rußpartikelgrößenverteilungen und die dazugehörigen Rußvolumenbrüche sind in Abbildung 6.16 für vier verschiedene Flammenhöhen und 0%, 5%, 10%, 20% und 30% Ethanolbeimischung dargestellt. Beim Vergleich der Verteilungen für 5% bis 30% wird deutlich, dass aufgrund des ansteigenden Äquivalenzverhältnisses die Rußbildung in den Flammen zunimmt, was sowohl in den Flammenfotos als auch in den Verläufen der Rußvolumenbrüche erkennbar ist. Für geringe Ethanolbeimischungen sind die Verteilungen unimodal, für Ethanolbeimischungen größer 20% bimodal, was auf ein ausgeprägtes Rußpartikelwachstum hindeutet. Interessant ist der Vergleich der Ergebnisse für 0% (reine Ethen-Flamme) und für 20% Ethanolbeimischung, denn sowohl die Rußpartikelgrößenverteilungen als auch die Rußvolumenbrüche sind fast identisch. In diesen zwei Flammen ist das C/O-Verhältnis konstant und die Temperaturen annähernd gleich, das Äquivalenzverhältnis beträgt jedoch 2,26 für 20% Ethanol und 2,10 für 0% Ethanol.

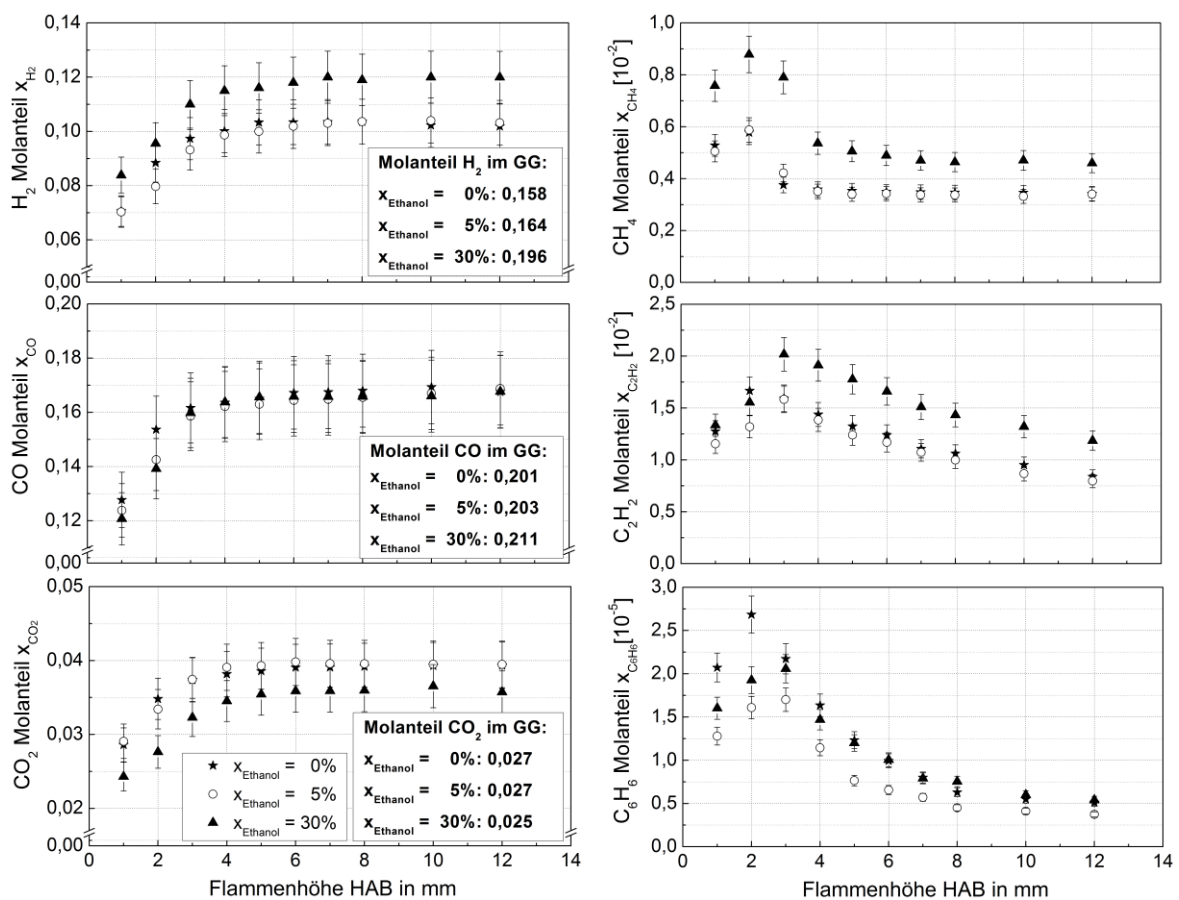


Abbildung 6.18: Flammenspeziesprofile (trocken) in Ethen/Ethanol-Flammen bei konstantem C/O-Verhältnis  $C/O = 0,7$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für zwei Ethanolbeimischungen

Da die Rußbildung dennoch sehr ähnlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Äquivalenzverhältnis in dem untersuchten Bereich nur eine untergeordnete Rolle spielt und einzig allein die Zusammensetzung des Brennstoffes die Rußbildung beeinflusst. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurden in drei der Flammen die Konzentrationsprofile der wichtigsten gasförmigen Spezies mittels Gaschromatographie gemessen. Die axialen Profile der Hauptspezies auf der linken Seite der Abbildung

6.18 zeigen die typischen qualitativen Verläufe von  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  in vorgemischten, eindimensionalen, unterstöchiometrischen Flammen. Der Molanteil von Wasserstoff ist für die Flamme mit 30% Ethanolbeimischung am höchsten, für Kohlenstoffdioxid zeigt diese Flamme den geringsten Wert. Die höchsten Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe Methan und Ethin werden ebenfalls in der Flamme mit der größten Menge an Ethanol im Brennstoff/Oxidator-Gemisch erreicht. Bei Betrachtung der Benzol-Profile fällt auf, dass entsprechend der Ergebnisse aus den Untersuchungen der Rußpartikelphase der Molanteil in der Flamme mit 5% Ethanol am geringsten ist. Beim Maximum in einer Flammhöhe von  $HAB = 2$  mm liegt der Wert für die reine Ethen-Flamme jedoch am höchsten. Allerdings ist die axiale Position des Maximums für die beiden Flammen mit Ethanol zu  $HAB = 3$  mm verschoben. Somit bestätigen die Ergebnisse aus den Messungen der gasförmigen Spezies im Flammengas der drei Flammen die Erkenntnisse der Untersuchungen der Rußpartikelgrößenverteilungen mittels SMPS.

### 6.3 Zusammenfassung des Einflusses von Ethanol auf den Rußvolumenbruch

In Abbildung 6.19 sind die Ergebnisse hinsichtlich der Rußphase in Form des bestimmten Rußvolumenbruches für die untersuchten Ethen/Ethanol-Flammen mit 21 Vol.-% Sauerstoff und 79 Vol.-% Argon im Oxidator zusammengefasst. Die Kaltgasgeschwindigkeit des unverbrannten Brennstoff-/Oxidatorgemisches betrug 8 cm/s (bei 273 K und 1 bar) und es wurde auf eine konstante Temperatur von 323 K vorgewärmt. Die Rußvolumenbrüche in den Ethen/Ethanol-Flammen mit verschiedenen Anteilen von Ethanol im Bereich von 0% bis 30% sind über dem Äquivalenzverhältnis aufgetragen. Auch hier wird noch einmal deutlich, dass bei konstantem  $C/O$ -Verhältnis bei einer Ethanolbeimischung von 5% der geringste Rußvolumenbruch erreicht wird und die Rußvolumenbrüche bei 0% und 20% Ethanolbeimischung annähernd gleich sind, was die bereits gemachten Aussagen bestätigt. Dieser Sachverhalt gilt für alle untersuchten  $C/O$ -Verhältnisse im Bereich von 0,68 bis 0,74. Dabei beträgt die maximale Differenz der maximalen Flammentemperaturen für alle untersuchten Flammen 55 K, womit ein reiner Temperatureinfluss ausgeschlossen werden kann.

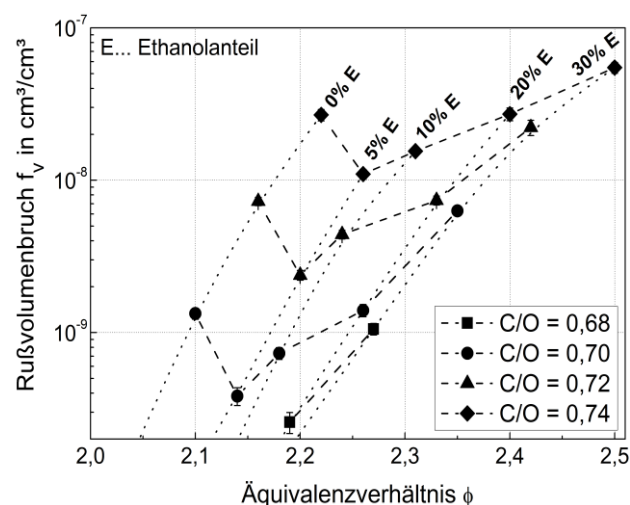


Abbildung 6.19: Rußvolumenbrüche in Ethen/Ethanol-Flammen in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis bei  $HAB = 10$  mm für verschiedene Ethanolbeimischungen

## 7 Einfluss von Ethanol, Butanol und Toluol auf die Rußbildung in Isooktan-Flammen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen in den Flammen flüssiger Brennstoffe dargestellt. Dabei ist der Einfluss von Ethanol auf die Flammenstruktur und Rußbildung in der Isooktan-Referenzflamme Gegenstand des ersten Teils. Zusätzlich dazu wird zu Beginn auf die Besonderheiten der Instabilitäten der Isooktan-Flammen eingegangen. Im zweiten Teil des Kapitels wird gezeigt wie sich die Beimischung des Alkanols Butanol auf die Rußbildung der Kohlenwasserstoff-Flamme auswirkt, wobei auch untersucht wird, ob es Unterschiede bei den beiden Isomeren n-Butanol und iso-Butanol gibt. Effekte, welche sich aus der Beimischung des Aromaten Toluol zum Brennstoff ergeben, werden im darauffolgenden Teil des Kapitels dargestellt. Die Ergebnisse dieses Teils der Arbeit werden schließlich im letzten Abschnitt zusammenfassend anhand des Rußvolumenbruchs in den untersuchten Flammen bewertet.

### 7.1 Isooktan/Ethanol-Flammen

Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit ist es, Aussagen bezüglich der Rußbildung bei der Verbrennung biogener flüssiger Brennstoffe wie Ethanol bzw. deren Einfluss als Beimischkomponente bei der Verbrennung herkömmlicher Brennstoffe wie Benzin zu erhalten. Da die Zusammensetzung von Benzin lokalen und zeitlichen Schwankungen unterlegen ist, wird oftmals auf den Primärbestandteil Isooktan zurückgegriffen, um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Am Beispiel von E20 bedeutet das, dass es sich um eine Mischung aus 20 Vol.-% flüssigem Ethanol und 80 Vol.-% flüssigem Isooktan handelt. Das entspricht einer Zusammensetzung von 41,7 Mol.-% (22,4 Ma.-%) Ethanol zu 58,3 Mol.-% (77,6 Ma.-%) Isooktan unter Standardbedingungen. Die Brennstoffgemische wurden vor der Befüllung des Hydrospeichers hergestellt, indem die jeweiligen Anteile mittels Waage abgewogen und anschließend gemischt wurden.

Tabelle 7.1: Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen

Brennstoff	$\phi$	C/O- Verhältnis	C/H- Verhältnis	Molanteile des unverbrannten Gemisches $x_i$			
				$C_8H_{18}$	$C_2H_5OH$	$O_2$	Ar
E0	2,3	0,74	0,44	0,0507	-	0,2753	0,6740
E20	2,3	0,70	0,42	0,0422	0,0303	0,2690	0,6585
E40	2,3	0,67	0,40	0,0331	0,0632	0,2621	0,6417
E65	2,3	0,62	0,37	0,0204	0,1086	0,2526	0,6184
E85	2,3	0,58	0,35	0,0092	0,1490	0,2441	0,5977
E100	2,3	0,55	0,33	-	0,1819	0,2373	0,5808

Die ersten Untersuchungen zur Rußbildung bei der Verbrennung von flüssigen Brennstoffen wurden in reinen Isooktan- und Ethanol-Flammen durchgeführt. Anschließend wurden Gemische aus Isooktan und Ethanol ausgewählt, mit welchen der gesamte Bereich von E0 (reine Isooktan-Flamme) bis E100 (reine Ethanol-Flamme) abgedeckt werden konnte: E20, E40, E65 und E85. Bei den Untersuchungen wurden jeweils das



Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 2,3$ ), die Kaltgasgeschwindigkeit ( $v_0 = 5$  cm/s bei 1 bar und 273 K, bezogen auf einen leeren Zylinder mit dem gleichen Durchmesser), die Oxidatorzusammensetzung (29 Vol.-%  $O_2$  und 71 Vol.-% Ar) und die Vorwärmtemperatur des Brennstoff/Oxidator-Gemisches ( $T_{\text{Vorwärm}} = 353$  K) konstant gehalten. Nur die Zusammensetzung des Brennstoffes bestehend aus Ethanol und Isooktan wurde geändert. Die Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

### 7.1.1 Flammeninstabilitäten

Bei den ersten Untersuchungen von Isooktan-Flammen hat sich gezeigt, dass diese unabhängig von der Kaltgasgeschwindigkeit für Äquivalenzverhältnisse  $\phi > 1,7$  instabil werden und sich regelmäßige zelluläre Strukturen ausbilden. Dabei konnte bereits ausgeschlossen werden, dass die Instabilitäten durch Effekte, wie z. B. schwankende Brennstoffdosierung, diskontinuierliche Verdampfung des flüssigen Brennstoffes oder Kondensation des bereits verdampften Brennstoffes an kalten Wänden, verursacht wurden.

Als Beispiel ist in Abbildung 7.1 ein Foto einer Isooktan-Flamme gezeigt, welche stark ausgebildete zelluläre Strukturen aufweist und somit nicht stationär ist. In solch einer Flamme können keine verlässlichen, reproduzierbaren experimentellen Untersuchungen durchgeführt werden. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ursachen für Flammeninstabilitäten und die damit einhergehenden möglichen Maßnahmen zur Vermeidung dieser beschrieben.



Abbildung 7.1: Foto einer instabilen Isooktan/Sauerstoff/Argon-Flamme ( $\phi = 2,4$ ,  $v_0 = 6,5$  cm/s, 21 Vol.-%  $O_2$  im Oxidator,  $T_{\text{Vorwärm}} = 363$  K)

Hauptursachen für Flammeninstabilitäten sind laut [Williams 1985] die Rayleigh-Taylor Instabilitäten, hydrodynamische Instabilitäten und thermo-diffusive Instabilitäten, welche bei der Ausprägung von Flammeninstabilitäten im Wettbewerb zueinander stehen und somit die Ausprägung der Instabilität beeinflussen.

#### Rayleigh-Taylor Instabilitäten

Rayleigh-Taylor Instabilitäten entstehen an der Grenzschicht von zwei unterschiedlich dichten Fluiden, welche gegeneinander beschleunigt werden. Wenn ein dichtes Fluid auf einem weniger dichten Fluid ruht, so wirkt dies instabil. Da das dichte und damit schwerere Fluid stärker durch die Gravitation angezogen wird, verdrängt es das weniger dichte und damit leichtere Fluid. Dadurch wird die vorher glatte Trennschicht zwischen den beiden Fluiden aufgerissen, was zu Instabilitäten führt. Sobald kleine Störungen in

der Trennschicht auftreten, entsteht eine Drehbewegung, welche eine Wirbelbildung an der Scherschicht der beiden Strömungen bedingt. Im Gegensatz dazu wirkt ein weniger dichtes Fluid auf einem dichten Fluid stabilisierend [Ronney 2001]. In einigen Literaturquellen wird die Rayleigh-Taylor Instabilität auch der hydrodynamischen Instabilität zugeordnet [Liberman 2008].

### Hydrodynamische Instabilitäten

Die hydrodynamische Instabilität wird auch Darrieus-Landau Instabilität genannt und wurde erstmals 1939 von Darrieus und 1944 von Landau unabhängig voneinander untersucht und beschrieben. Sie basiert auf der Landau-Approximation, welche davon ausgeht, dass Streckungs- und Krümmungseffekte der Flamme sich nicht auf die Brenngeschwindigkeit auswirken. Dabei gilt die Annahme, dass die Flammenfront eine Oberfläche mit der Dicke null ist. Sie trennt den frischen Brennstoff und die verbrannten Reaktionsprodukte voneinander. Aufgrund von Störungen im Zufluss kommt es zu einer Aufwällung der Flammenfront. In Abbildung 7.2 ist erkennbar, dass in der konvexen Ausbuchtung aus Sicht der verbrannten Reaktionsprodukte die Stromlinien des Strömungsfeldes auseinanderlaufen, was in einem verringerten Flammenvorschub resultiert. Im Gegensatz dazu konvergieren die Stromlinien bei den konkaven Ausbuchtungen, wodurch eine Erhöhung des Flammenvorschubs verursacht wird. Dadurch verstärken sich die Störungen in der Flammenfront. Darrieus-Landau Instabilitäten sind aufgrund der natürlich auftretenden Störungen in keiner Flamme zu vermeiden. [InstTechMech 2007, Clavin 2000]

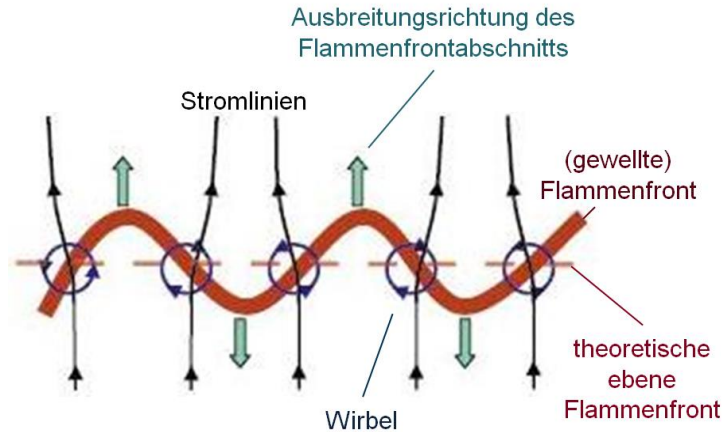


Abbildung 7.2: Stromlinienverlauf in einer Flamme bei hydrodynamischen Instabilitäten [Matalon 2006]

### Thermo-diffusive Instabilitäten

Die Musterbildung von Flammen geht meistens auf die thermo-diffusiven Instabilitäten zurück. Laminare, vorgemischte Flammen können Instabilitäten aufweisen, welche von den Reaktionen auf molekularer Ebene und der Wärmeleitung gesteuert oder beeinflusst werden [Poinso 2005]. Bei lokalen Unterschieden der molekularen und thermischen Diffusionsströme bilden sich Wellen aus. Um diesen Effekt näher zu charakterisieren, wird die Lewis-Zahl  $Le$  als Ähnlichkeitskennzahl genutzt, welche als Quotient von thermischer Diffusion  $a$  und molekularer Diffusion  $D$  definiert ist:



$$Le = \frac{a}{D}$$

Gleichung 7.1

Sie hängt von der lokalen Brenngaszusammensetzung und der Temperatur ab, wobei sich beide Größen über eine Flamme hinweg sehr stark ändern. Ist die Lewis-Zahl verschieden von eins können thermo-diffusive Instabilitäten auftreten, was auch als thermo-diffusiver Effekt bezeichnet wird. Dieser wird in zwei Fälle unterschieden, welche in Abbildung 7.3 dargestellt sind.

Erster Fall: Wenn die molekulare Diffusion der reagierenden Stoffe größer ist als die thermische Diffusion, also  $Le < 1$ , und die Flamme konvex zum unverbrannten Brennstoff ist, dann diffundieren die reagierenden Stoffe schneller in Richtung der verbrannten Gase als die Wärme in Richtung der kalten, unverbrannten Gase diffundiert. Die Reaktanden werden erwärmt und verbrennen schneller, sodass sich die lokale Brenngeschwindigkeit erhöht, welche somit höher als die Brenngeschwindigkeit der ebenen Flammenfront ist. Auf der anderen Seite, bei Flammenfronten konkav zu dem unverbrannten Brennstoff, diffundieren die heißen Gase in einen vergleichsweise großen Raum. Die lokale Brenngeschwindigkeit wird somit im Vergleich zur Brenngeschwindigkeit der ebenen Flammenfront verringert. Aufgrund dieser unterschiedlichen lokalen Brenngeschwindigkeiten falten sich die Flammenfront und die Flammenoberfläche zunehmend, die Flamme wird wellig und somit instabil.

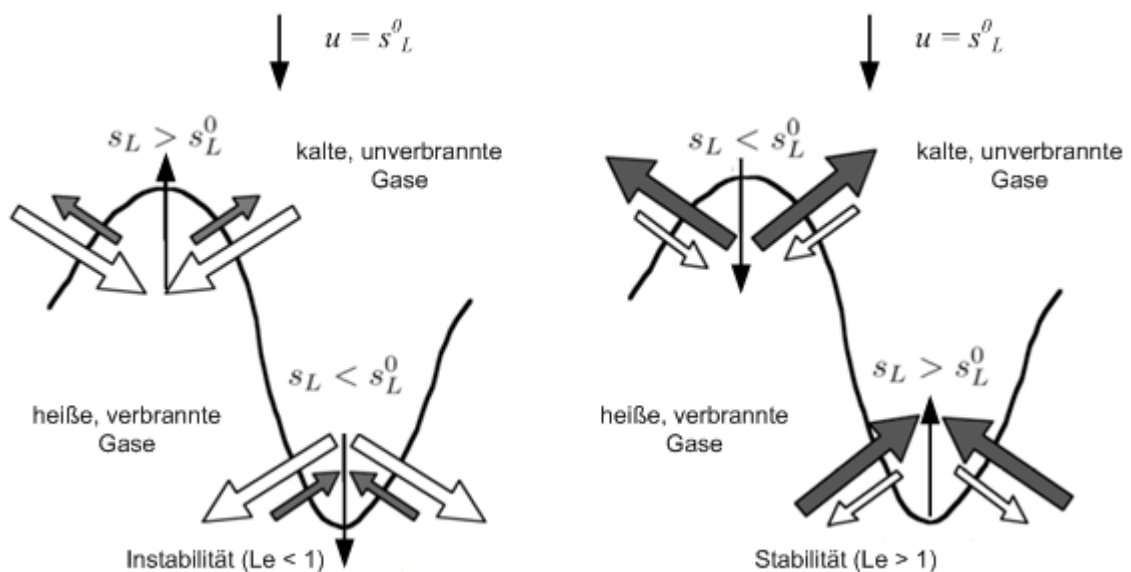


Abbildung 7.3: Skizze thermo-diffusiver Instabilitäten (nicht ausgefüllte Pfeile = molekulare Diffusion und ausgefüllte Pfeile = thermische Diffusion,  $s_L$  = örtliche laminare Brenngeschwindigkeit und  $s_L^0$  = laminare Brenngeschwindigkeit der ebenen Flammenfront) (angelehnt an [Poinsot 2005])

Zweiter Fall: Die Flamme ist stabil, wenn die molekulare Diffusion der reagierenden Stoffe kleiner ist als die thermische Diffusion, also  $Le > 1$ . Die Oberfläche der Flamme verringert sich bis die Flammenfront der einer ebenen Flamme gleicht, sodass sie sich aufgrund der beschriebenen Effekte von selbst stabilisiert. Jede Flamme kann theoretisch instabil sein, jedoch haben die Stoffströme bei  $Le > 1$  eine stabilisierende Wirkung, so-

dass die Flamme komplett oder lange Zeit stabil sein kann. Aus diesem Grund haben die thermo-diffusiven Instabilitäten gerade bei laminaren, vorgemischten Flammen (auch bei höherwertigen Kohlenwasserstoffen mit Luft) den größten Einfluss auf die Entstehung von Flammeninstabilitäten. [Matalon 2007]

Aufgrund der beschriebenen Instabilitäten können Flammenzellen entstehen, Durch das Interagieren aller Effekte kommt es zu Änderungen, z. B. der lokalen Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturen in der Flamme. Diese Änderungen charakterisieren die Form der Flammenzellularität und bestimmen unter anderem die Anzahl und das Bewegungsmuster der Flammenzellen. Die Gruppe um Gorman [Gorman 1994\_1, Gorman 1994\_2, Gorman 1994\_3] beschäftigte sich ausführlich mit Flammenzellularitäten und vor allem mit den unterschiedlichen Bewegungsmustern Rotation, Hopping, Verschmelzen/Spaltung von Zellen und dem Pulsieren.

Im Folgenden werden die wichtigsten Einflussparameter auf Flammeninstabilitäten kurz beschrieben und anhand des Beispiels der im Rahmen dieser Arbeit am McKenna-Brenner untersuchten unterstöchiometrischen Isooktan-Flammen diskutiert.

### **Einfluss der Flammentemperatur**

Insbesondere bei rußenden Flammen kommt es zu Wärmeverlusten aufgrund der Wärmestrahlung der Flamme und somit zu einer Absenkung der Flammentemperaturen. Flammeninstabilitäten werden durch niedrigere Flammentemperaturen begünstigt: Je geringer die Flammentemperatur ist, umso kleiner und zahlreicher sind die gebildeten Flammenzellularitäten. Im Gegensatz dazu scheinen höhere Temperaturen zu flachen Flammen zu führen. In der Literatur werden jedoch keine Grenzwerte für die Flammentemperatur angegeben, mit welcher sich die Entstehung von Flammeninstabilitäten abschätzen lässt. Eine geringere Kühlung des Brenners sollte jedoch das Auftreten von Flammeninstabilitäten verringern. Da in der vorliegenden Arbeit ein McKenna-Brenner mit feststehender Geometrie als Modellbrenner genutzt wurde und dessen Platte gekühlt werden muss, um Zerstörungen zu verhindern, wurde dieser Ansatz nicht verfolgt.

### **Einfluss des Äquivalenzverhältnisses**

Das Äquivalenzverhältnis als einer der wichtigsten Verbrennungsparameter hat in vielerlei Hinsicht einen Einfluss auf die Bildung von Instabilitäten in Flammen, welcher aber in der Fachliteratur nicht detailliert untersucht wurde. Konnov et al. [Konnov 2004] beobachteten in ihren Untersuchungen, dass, wenn ausschließlich der thermo-diffusive Effekt berücksichtigt wird, kurzkettige Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan) bei brennstoffreichen und längerkettige Kohlenwasserstoffe (z. B. Isooktan) hingegen bei brennstoffarmen Bedingungen stabil verbrennen. Im Gegensatz dazu haben Yu et al. [Yu 2013] festgestellt, dass Flammenzellularitäten praktisch bei allen Äquivalenzverhältnissen auftreten können. Das Äquivalenzverhältnis hat jedoch einen signifikanten Einfluss auf viele wichtige Verbrennungseigenschaften, wie z. B. die adiabate Flammentemperatur und die laminare Brenngeschwindigkeit. Mit steigendem Äquivalenzverhältnis sinkt bei brennstoffreichen Bedingungen die adiabate Flammentemperatur und somit auch die tatsächliche Flammentemperatur, was, wie beschrieben, die Entstehung von Flammenzellularitäten

verstärkt [Poinot 2005]. Die laminare Brenngeschwindigkeit sinkt ebenfalls mit steigendem Äquivalenzverhältnis (bei  $\phi > 1$ ) und liegt für die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe und Gemischzusammensetzungen im einstelligen Bereich, angegeben in cm/s. Eine konstante Anströmgeschwindigkeit, eine gleichzeitige Erhöhung des Äquivalenzverhältnisses und damit ein Absenken der laminaren Brenngeschwindigkeit führt laut [Glassman 1987] zum vermehrten Auftreten von Flammenzellularitäten.

Bradley et al. [Bradley 2000] untersuchten die Entstehung und Struktur von Flammenzellularitäten in sich sphärisch ausbreitenden Isooktan- und Methan-Flammen. Sie beobachteten, dass es bei steigenden Äquivalenzverhältnissen zu Rissen in der Flammenfront kommt und sich eine zelluläre Struktur ausbildet. Dabei bildet sich an den Rissen verstärkt Ruß. Gründe dafür sind zum einen die niedrigen Temperaturen, die zu einer unvollständigen Verbrennung führen, zum anderen die Diffusion des Sauerstoffs weg von der Bruchkante, wodurch sich ein Sauerstoffmangel in der Nähe der Risse einstellt. Die Risse entstehen dabei im konkaven Bereich der Flammenfront und von der Seite betrachtet sehen die einzelnen zellularen Flammen wie Reagenzgläser aus. An den Rissen entstehen, von den konvexen Bereichen der Flammenfront ausgehend, Flammenfäden, welche mit der Strömung mitgerissen und in Richtung der verbrannten Gase gezogen werden.

Um die Rußbildung in Isooktan-Flammen zu untersuchen, müssen zwangsläufig Flammen mit sehr hohen Äquivalenzverhältnissen  $\phi > 2$  untersucht werden. Wie bereits beschrieben, ergeben sich dadurch niedrige Flammentemperaturen und sehr geringe laminare Brenngeschwindigkeiten, die aber durch Anhebung des Sauerstoffanteils im Oxidator etwas erhöht werden können, was sich positiv auf die Stabilität der Flammen auswirkt.

### **Einfluss der Lewis-Zahl**

Bei Flammen mit Lewis-Zahlen deutlich kleiner als eins ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Flammenzellularitäten aufgrund des thermo-diffusiven Effekts sehr hoch. Mit der Zeit verstärken sich diese immer mehr. Ist die Lewis-Zahl größer als eins, neigt die Flammenfront zum Pulsieren, wobei auch dies auf den thermo-diffusiven Effekt zurückzuführen ist [Class 1995, Yu 2013]. In der Praxis ist es eher schwierig die Lewis-Zahl eines Systems anzugeben. Oft wird die Lewis-Zahl auf das Eduktgas bezogen, wobei bei brennstoffreicher Verbrennung der Diffusionskoeffizient des im Unterschuss vorliegenden Reaktanden, dem Sauerstoff, gewählt wird. Die Temperaturleitfähigkeit ergibt sich aus dem Eduktgasgemisch. In Tabelle 7.2 sind die Lewis-Zahlen bezogen auf Sauerstoff für Eduktgemische aus Isooktan, Sauerstoff und Stickstoff bzw. Argon für verschiedene Äquivalenzverhältnisse und Sauerstoffanteile im Oxidator angegeben. Es zeigt sich, dass alle Lewis-Zahlen kleiner als 1 sind, jedoch mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis abfallen, was darauf hindeutet, dass die Flammen instabiler werden. Die Lewis-Zahl sinkt ebenfalls bei Erhöhung des volumetrischen Sauerstoffanteils im Oxidator und bei der Verwendung von Argon statt Stickstoff im Oxidator ab. Dieser negative Effekt hinsichtlich der Stabilität der Flamme wird aber offensichtlich durch den positiven Effekt aufgrund der

Anhebung der Flammentemperaturen aufgehoben. Die Kaltgasgeschwindigkeit des Eduktgemisches hat keinen Einfluss auf die Lewis-Zahl, da die Gemischzusammensetzung sich nicht ändert.

Tabelle 7.2: Lewis-Zahlen bezogen auf Sauerstoff für verschiedene Isooktan/Sauerstoff/Stickstoff bzw. Argon-Gemische ( $p = 1,0135 \text{ bar}$ ,  $T = 358 \text{ K}$ )

Nr.	Äquivalenzverhältnis	O <sub>2</sub> -Anteil im Oxidator in Vol.-%	Ar/N <sub>2</sub> im Oxidator	Le-Zahl (bezogen auf O <sub>2</sub> )
1	1,7	21	N <sub>2</sub>	0,857
2	1,8	21	N <sub>2</sub>	0,851
3	1,9	21	N <sub>2</sub>	0,845
4	2,0	21	N <sub>2</sub>	0,839
5	2,1	21	N <sub>2</sub>	0,834
6	2,2	21	N <sub>2</sub>	0,828
7	2,2	27	N <sub>2</sub>	0,803
8	2,2	29	N <sub>2</sub>	0,796
9	2,2	31	N <sub>2</sub>	0,790
10	2,2	33	N <sub>2</sub>	0,785
11	2,2	35	N <sub>2</sub>	0,780
12	2,2	21	Ar	0,801

### Einfluss des Dichteverhältnisses

In [Yu 2013] wird auf den Einfluss des Dichteverhältnisses von unverbranntem zu verbranntem Brennstoff auf Flammeninstabilitäten eingegangen. Dabei wird gezeigt, dass ein hohes Dichteverhältnis zu einer gesteigerten Entwicklung von Flammeninstabilitäten führt. Begründet werden die Instabilitäten mit dem hydrodynamischen Effekt. Durch den großen Dichteunterschied der Fluide auf beiden Seiten der Flammenfront entsteht eine Verwirbelung der Stromlinien, wodurch es zu einer Instabilität in der Flammenfront kommt. Dies steht im Widerspruch zu der Theorie der Rayleigh-Taylor Instabilität, nach der ein hohes Dichteverhältnis das System stabilisiert [Bradley 2000]. Es liegt allerdings die Vermutung nahe, dass hohe Dichteunterschiede und die damit verbundenen hohen Dichtegradienten empfindlich auf Störungen reagieren und somit Flammeninstabilitäten begünstigen.

### Einfluss des Flammenabstandes (Péclet-Zahl)

Als nützliche Kennzahl für die Entstehung von Flammeninstabilitäten dient der Flammenabstand (engl. *standoff distance*), der Abstand zwischen der Brennerplatte und der Flammenfront [Yu 2013]. In Anlehnung an die Péclet-Zahl  $Pe$ , welche als Quotient aus Wärmeproduktion zu Wärmeabfuhr im Zusammenhang mit dem Löschabstand steht, kann eine modifizierte Péclet-Zahl definiert werden. Diese dimensionslose Kennzahl berechnet sich aus dem Quotienten des Flammenabstandes  $L$  und der laminaren Flammenfrontdicke  $\delta_L$ . Für jede Flamme kann ein kritischer Flammenabstand  $L_c$  als Grenzwert bestimmt

werden. Liegt der tatsächliche Wert des Flammenabstandes darüber, so wird die Flamme instabil. Befindet sich die Flammenfront näher an der Brennerplatte, ist also  $L < L_c$ , so bleibt die Flamme stabil. Dieser Zusammenhang gilt für alle Flammeninstabilitäten, auch für das beschriebene Pulsieren der Flammenfront bei  $Le > 1$ . Die Schwankungsamplitude der Flammenfront wächst dabei proportional zum Flammenabstand und die Wellen in der Flammenfront können zu einer Beeinflussung des nachströmenden Fluids führen, was den Effekt noch verstärken kann [Yu 2013]. In der Arbeit von Yu et al. wurde ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem kritischen Flammenabstand und der laminaren Flammenfrontdicke festgestellt, welcher in Abbildung 7.4 dargestellt ist.

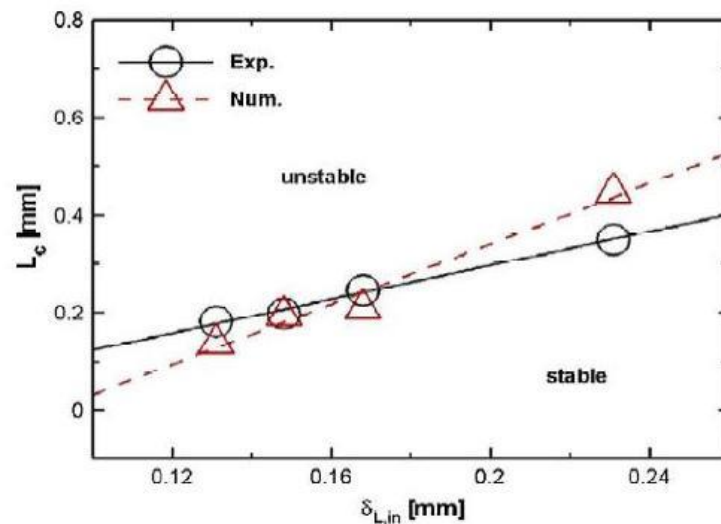


Abbildung 7.4: Abhängigkeit des kritischen Flammenabstandes  $L_c$  von der laminaren Flammenfrontdicke  $\delta_{L,in}$  für Methan-Flammen [Yu 2013]

Es wird deutlich, dass dickere Flamme erst bei einem größeren Flammenabstand zur Instabilität neigen, was sich dadurch begründen lässt, dass der Einfluss der hydrodynamischen Instabilitäten mit zunehmender Flammendicke abnimmt. Außerdem ergibt sich ein experimentell ermittelter Zusammenhang zwischen kritischem Flammenabstand  $L_c$  und laminarer Flammenfrontdicke  $\delta_L$  von

$$\frac{L_c}{\delta_L} = 1,5 = Pe_c \quad \text{Gleichung 7.2}$$

für Methan-Flammen und damit eine kritische Péclet-Zahl  $Pe_c$  von 1,5. Wird diese überschritten, neigt die Flamme zur Ausbildung von Instabilitäten. [Yu 2013]

Um den Einfluss des Flammenabstandes auf die Flammeninstabilitäten für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Isooktan-Flammen genauer zu untersuchen, wurden in ausgewählten Flammen mittels Chemilumineszenz-Verfahren die axialen Profile der  $OH^*$ -Intensitäten gemessen. In Abbildung 7.5 sind hierzu die Fotos der realen Isooktan/Sauerstoff/Stickstoff-Flammen mit veränderlichem volumetrischem Sauerstoffanteil im Oxidator und die entsprechenden Flammenbilder mit  $OH^*$ -Filter gezeigt. Bereits aus diesen Aufnahmen wird deutlich, dass der Sauerstoffanteil einen starken Einfluss auf die Bildung von Flammzellularitäten hat, wobei diese bei dem höchsten Sauerstoffanteil

von 33 Vol.-% nicht mehr auftreten und von einer flachen Flamme ohne Instabilitäten ausgegangen werden kann.

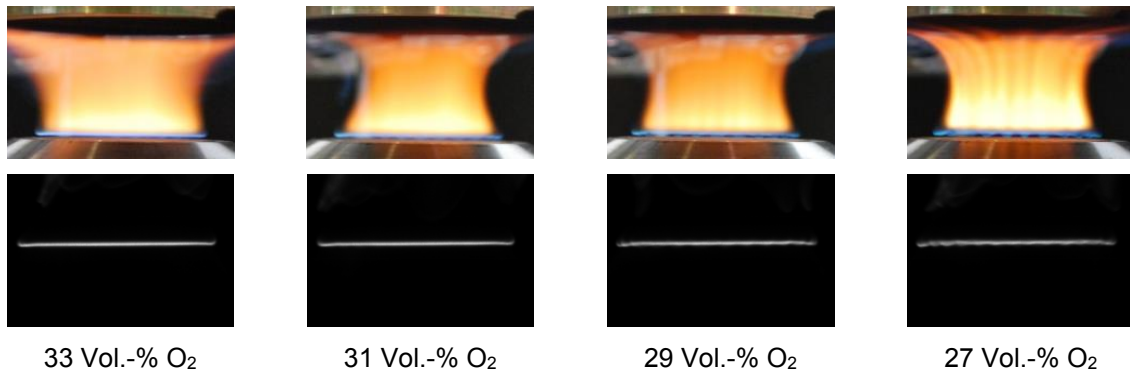


Abbildung 7.5: Fotos von Isooktan-Flammen ( $\phi = 2,2$ ,  $v_0 = 5$  cm/s,  $T_{\text{Vorwärm}} = 358$  K) im sichtbaren Bereich und mit Filter bei 318 nm (Einzelbilder OH\*-Verteilung) für verschiedene Sauerstoffanteile im Oxidator

Die dazugehörigen axialen OH\*-Profile sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich einerseits die Flammenfront mit zunehmendem Sauerstoffanteil immer mehr in Richtung der Brennerplatte verschiebt und andererseits wird das OH\*-Profil schmaler, d. h. die Flammendicke geringer. Wird statt Stickstoff Argon als Inertgaskomponente des Oxidators verwendet, stabilisiert sich die Flamme noch näher an der Brennerplatte. Beide Tendenzen lassen sich aufgrund der höheren adiabaten Flammentemperaturen und Brenngeschwindigkeiten bei Anhebung von Sauerstoffanteil und Austausch von Argon für Stickstoff erklären, da Stickstoff eine fast doppelt so hohe spezifische Wärmekapazität hat wie Argon.

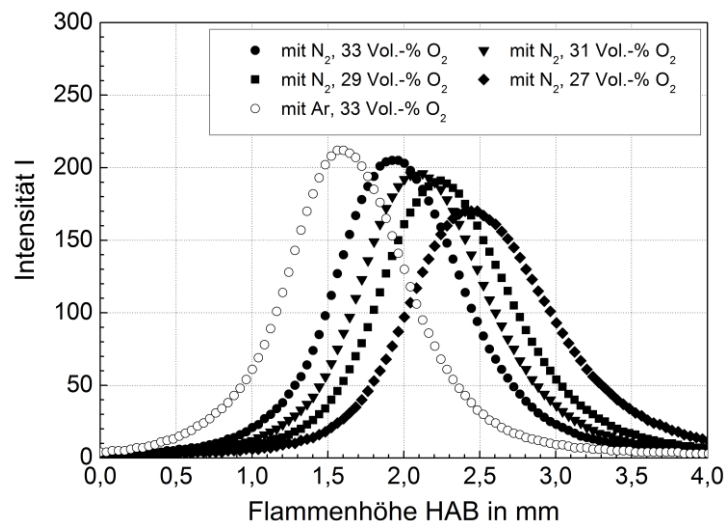


Abbildung 7.6: Axiale OH\*-Profile in Isooktan/Sauerstoff/Stickstoff- bzw. Isooktan/Sauerstoff/Argon-Flammen für verschiedene volumetrische Sauerstoffanteile im Oxidator und  $\phi = 2,2$

Um zu überprüfen, ob die von Yu et al. für Methanflammen ermittelte kritische Péclet-Zahl von 1,5 auch für die Isooktan-Flammen bestätigt werden kann, müssten der Flammenabstand und die laminare Flammenfrontdicke aus den OH\*-Profilen bestimmt

werden. Der Flammenabstand kann aus dem Diagramm in Abbildung 7.6 abgelesen werden und entspricht der Flammenhöhe  $HAB$ , bei der die Intensität des  $OH^*$ -Radikals am größten ist. Um die laminare Flammenfrontdicke zu bestimmen, gibt es vielfältige Möglichkeiten [Poinot 2005], wobei der Weg über die Verteilung des Hydroxylradikals in der Literatur als eher ungenau und somit ungeeignet bewertet wird und deshalb hier nicht genutzt wird [Witt 2000]. Aus diesem Grund wird die laminare Flammenfrontdicke im Rahmen der Untersuchungen nicht aus der Verteilung des Hydroxylradikals bestimmt.

Während der Voruntersuchungen wurde auch der Einfluss der Kaltgasgeschwindigkeit des Eduktgasgemisches untersucht, wobei festgestellt werden konnte, dass diese in gewissen Grenzen bei konstanter laminarer Brenngeschwindigkeit keinen signifikanten, sichtbaren Einfluss auf die Stabilität der Flamme hat. Bei einer zu hohen Kaltgasgeschwindigkeit entfernt sich die Flamme jedoch immer weiter von der Brennerplatte und überschreitet zwangsläufig ab einem bestimmten Wert den kritischen Flammenabstand. Dabei kommt es zunächst zur Oszillation und bei weiterer Entfernung ab einem kritischen Punkt zum Abreißen der Flamme (engl. *blowoff*) [Kurdyumov 2008].

Aus den beschriebenen Erkenntnissen wurde geschlossen, dass es, um stabile Flammen zu erhalten und reproduzierbare Messergebnisse zu generieren, zielführend ist, den Sauerstoffanteil im Oxidator für die Untersuchungen in den Isooktan/Ethanol-Flammen zu erhöhen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die wichtigen Verbrennungsparameter Äquivalenzverhältnis und C/O-Verhältnis konstant gehalten werden. Die Möglichkeiten der Vorwärmung des Brennstoff-/Oxidatorgemisches und der Verzicht auf die Kühlung der Brennerplatte wurden aus materialtechnischen Gründen nicht in Erwägung gezogen. Auch Bakali et al. [Bakali 1998] mussten für ihre Untersuchungen in unterstöchiometrischen vorgemischten Isooktan-Flammen den Anteil des Sauerstoffs im Eduktgemisch anheben, um eine ausreichende Stabilität der Flamme zu gewährleisten.

### **7.1.2 Einfluss der Ethanolbeimischung auf Flammenstruktur, Gasphasenspeziesprofile und Rußpartikelgrößenverteilungen**

In Abbildung 7.7 sind Fotos von den untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis zu sehen. Schon allein anhand der Intensität des Rußleuchtens kann geschlossen werden, dass die Beimischung von Ethanol zum Referenzbrennstoff Isooktan zur Verminderung der Rußbildung führt. Um ein besseres Verständnis für die in der Flamme ablaufenden Prozesse und deren Struktur zu bekommen, wurden neben den Rußpartikelgrößenverteilungen außerdem die axialen Temperaturprofile mittels Thermoelement, die Profile der  $OH^*$ -Intensitäten mittels Chemilumineszenz-Verfahren und die Konzentrationsprofile der wichtigsten gasförmigen Spezies mittels Gaschromatographie gemessen.

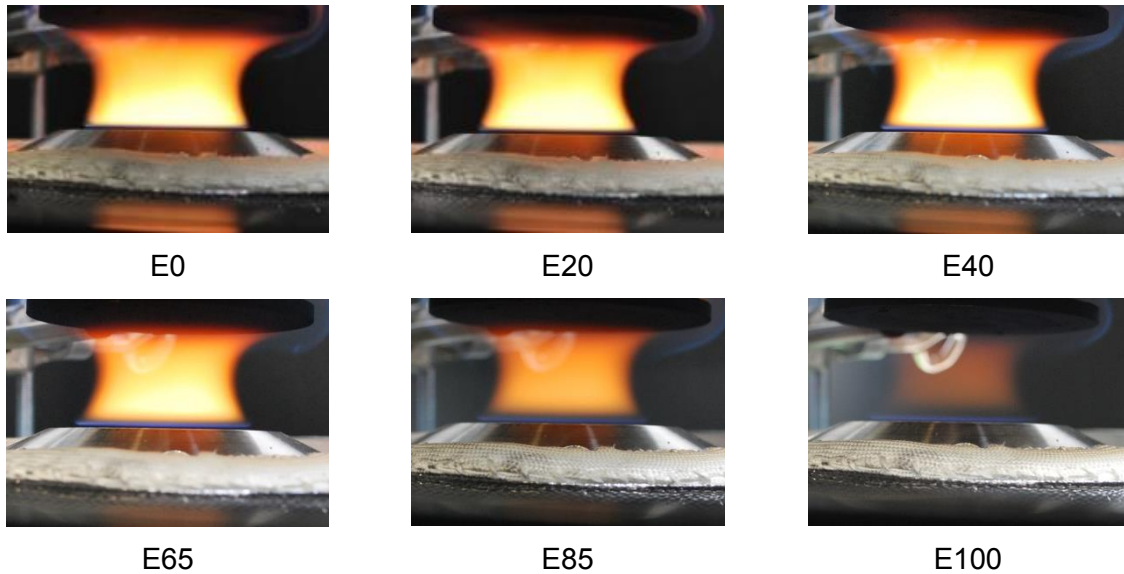


Abbildung 7.7: Fotos von Isooktan/Ethanol-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2,3$  für verschiedene Ethanolbeimischungen

Die axialen strahlungskorrigierten Temperaturprofile der untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen sind in Abbildung 7.8 und die jeweils maximalen Temperaturen in Tabelle 7.3 gezeigt.

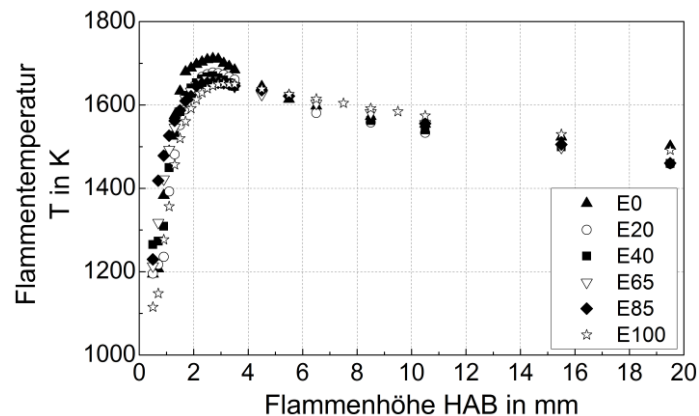


Abbildung 7.8: Strahlungskorrigierte Temperaturprofile in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Tabelle 7.3: Vergleich von gemessenen, maximalen und adiabaten Flammentemperaturen in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$

Brennstoff	$T_{\max}$ in K	$T_{\text{adiabat}}$ in K
E0	1711	1937
E20	1678	1934
E40	1670	1925
E65	1661	1920
E85	1655	1910
E100	1651	1906

Die reine Isooktan-Flamme erreicht mit 1711 K die höchste Flammentemperatur und mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff sinken die Temperaturen entsprechend der



Tendenz der berechneten adiabaten Flammentemperaturen ab. Die Differenz zwischen der gemessenen, maximalen Flammentemperatur und der adiabaten Flammentemperatur ist für die Ethanol-Flamme am höchsten (siehe Tabelle 7.3). Eine Ursache dafür können die höheren Gasstrahlungsverluste aufgrund der höheren Partialdrücke von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid in der E100-Flamme im Vergleich zur E0-Flamme sein. Des Weiteren stabilisiert sich die reine Isooktan-Flamme aufgrund der niedrigsten laminaren Brenngeschwindigkeit am weitesten von der Brennerplatte entfernt, was zu einer Verringerung der Wärmeverluste an den Brenner führt.

Die Intensitätsprofile des OH\*-Radikals der Isooktan/Ethanol-Flammen sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Intensitäten der OH\*-Profile mit zunehmender Ethanolbeimischung abnehmen, was in den geringeren adiabaten Flammentemperaturen und damit der geringeren Wärmedefreisetzung begründet ist. Außerdem verschieben sich die Maxima der Profile leicht stromabwärts.

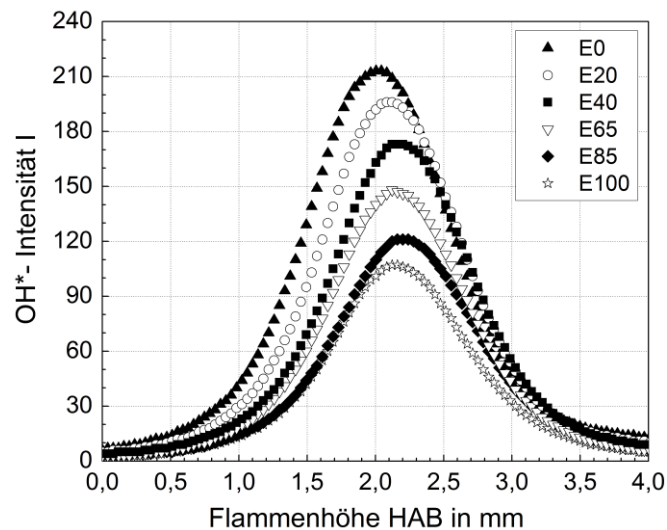


Abbildung 7.9: OH\*- Intensitätsprofile in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für verschiedene Ethanolbeimischungen

In Tabelle 7.4 sind die Rußgrenzen der sechs Isooktan/Ethanol-Flammen aufgeführt. Wobei die Rußgrenze in diesem Fall so definiert ist, dass das Äquivalenzverhältnis und die Flammenhöhe ausgewählt wurden, bei denen das erste Mal reproduzierbare Rußpartikelgrößenverteilungen gemessen werden konnten.

Tabelle 7.4: Rußgrenzen von Isooktan/Ethanol-Flammen

Brennstoff	Äquivalenzverhältnis $\phi$	geringste Flammenhöhe HAB in mm
E0	2,1	5
E20	2,1	5
E40	2,1	5
E65	2,1	8
E85	2,3	8
E100	2,3	10

Die Rußpartikelgrößenverteilungen, welche in den untersuchten Flammen mittels SMPS in drei verschiedenen Flammenhöhen ermittelt wurden, sind in Abbildung 7.10 zu sehen.

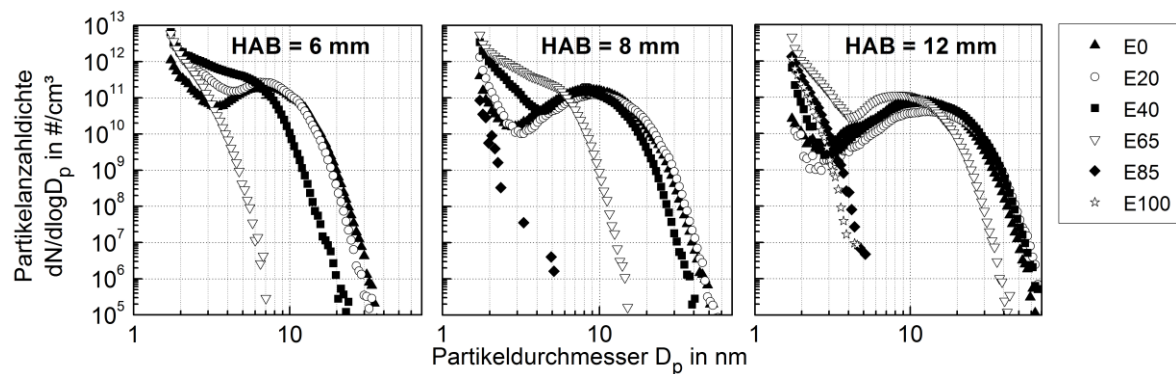


Abbildung 7.10: Rußpartikelgrößenverteilungen in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$

Es wird deutlich, dass die Rußpartikelgrößenverteilungen mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff hin zu kleineren Partikeldurchmessern verschoben werden und bei einer ausreichend hohen Beimischung von Ethanol aus bimodalen unimodale Verteilungen werden. Die Ethanolbeimischung führt zur Verlangsamung des Rußbildungsprozesses und höhere Verweilzeiten sind für die Partikelnukleation notwendig. Bei der Flammenhöhe  $HAB = 12$  mm sind die Verteilungen für E0, E20 und E40 sehr ähnlich, es kann also kein eindeutiger Einfluss von geringen Ethanolbeimischungen auf die Rußbildung beobachtet werden. Der mittlere Partikeldurchmesser des Koagulationsmodus ist für E0 und E40 mit einem Wert von 11,5 nm gleich, für E20 ergibt sich sogar ein größerer mittlerer Partikeldurchmesser von 12,7 nm. Bei einer Beimischung von 65 Vol.-% Ethanol sinkt der mittlere Partikeldurchmesser des zweiten Modus der bimodalen Verteilung auf 8,6 nm.

Der Vergleich der Rußvolumenbrüche der untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen in Abbildung 7.11 zeigt ebenfalls, dass die Beimischung von Ethanol zum Brennstoff zu einer Verminderung der Rußbildung führt. Bis zum Brennstoff E40 ist die Verminderung jedoch nur für niedrige Flammenhöhen zu beobachten. In einer Flammenhöhe von 5 mm verringert sich der Rußvolumenbruch bei einem Ethanolanteil von 20 Vol.-% im flüssigen Brennstoff bereits um 44%, bei 40 Vol.-% Ethanol um 83%. Für eine Flammenhöhe von  $HAB = 10$  mm liegen die Unterschiede in den Rußvolumenbrüchen für E0, E20 und E40 innerhalb der Messgenauigkeiten. Für E65, E85 und E100 ist die Verminderung des Rußvolumenbruchs im Vergleich zu reinem Isooktan E0 jedoch für alle Flammenhöhen stark ausgeprägt. So beträgt der Rußvolumenbruch von E85 für  $HAB = 10$  mm beispielsweise nur noch 0,2% vom Rußvolumenbruch der E0-Flamme. Es ist bekannt, dass die finale Rußmenge in stark rußenden Flammen, wie der untersuchten Isooktan-Flamme, vor allem durch Oberflächenreaktionen an bereits gebildeten Partikeln bestimmt wird. Wie bereits beschrieben, wirkt sich die Ethanolbeimischung allerdings vor allem auf die Partikelneubildung aus. Somit ist der Effekt der Rußreduktion in stark rußenden Flammen mit geringen Ethanolanteilen im Brennstoff weniger effektiv. In schwach rußenden Flammen wie

der E85-Flamme hingegen ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, weil der Prozess der Partikelneubildung die finale Rußmenge kontrolliert. [Salamanca 2012\_2]

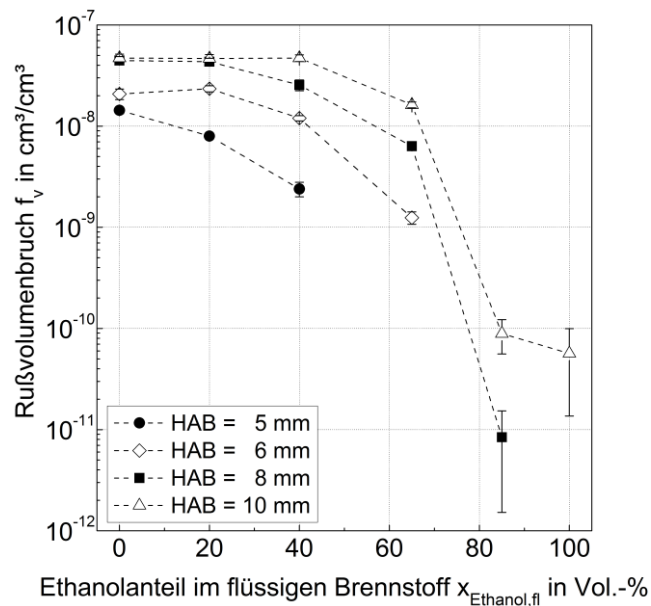


Abbildung 7.11: Rußvolumenbrüche in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit vom Ethanolanteil im flüssigen Brennstoff

Es kann zusammengefasst werden, dass die Beimischung von Ethanol zu Isooktan zur Verminderung der Rußbildung führt. Dies liegt daran, dass der Rußbildungsprozess verzögert wird, wodurch Partikeldurchmesser und Rußmenge abnehmen, sodass aus bimodalen unimodale Verteilungen werden. Allerdings tritt der Effekt der Rußminderung nur für geringe Flammhöhen (geringe Verweilzeiten) bzw. für Ethanolanteile im Brennstoff  $> 40$  Vol.-% auf.

In den folgenden Diagrammen sind die Profile der Hauptspezies und der wichtigsten Rußvorläufer im trockenen Flammengas gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung ohne Fehlerbalken, auch wenn eine detaillierte Fehlerrechnung für jeden Punkt vorliegt. Die relativen Fehler der Molanteile liegen im Bereich von 6% und 9%, sodass das Ablesen von Trends für jede Spezies zulässig ist. Außerdem ist in den Diagrammen für die Hauptspezies jeweils die Gleichgewichtskonzentration bei der gemessenen und strahlungskorrigierten Temperatur in einer Flammhöhe von 10,5 mm für die beiden Extremfälle reine Isooktan-Flamme (E0) und reine Ethanol-Flamme (E100) angegeben.

In der Abbildung 7.12 sind die Molanteile von Wasserstoff in Abhängigkeit von der Flammhöhe für alle untersuchten Flammen gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Konzentration mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff ansteigt, was den Trend der Gleichgewichtszusammensetzung bestätigt. Dies ist die Folge aus dem C/H-Verhältnis im Brennstoff, das mit steigendem Ethanolanteil von 0,44 (E0) bis auf 0,33 (E100) fällt. Das heißt für reines Ethanol liegen im Brennstoff pro Kohlenstoffatom mehr Wasserstoffatome vor als für reines Isooktan, weshalb sich mehr Wasserstoffmoleküle bilden. Die Erhöhung

des Wasserstoffanteils in der Flamme aufgrund des steigenden Ethanolanteils im Brennstoff wird durch die Literatur für Ethin- und Ethen-Flammen bestätigt.

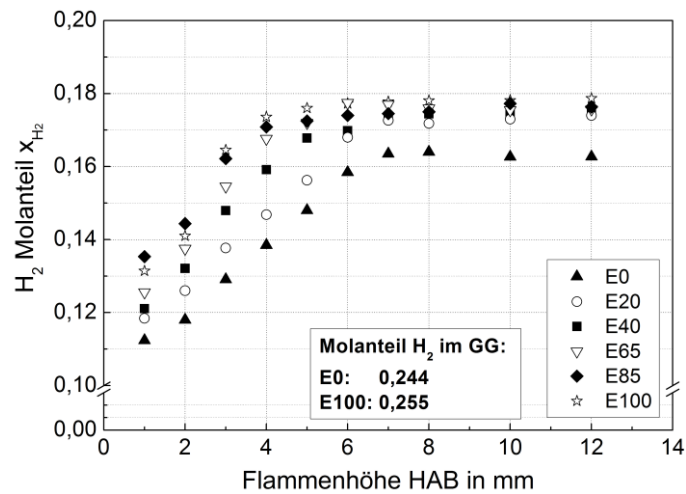


Abbildung 7.12: Wasserstoffprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Anhand der Profile der Kohlenstoffmonoxidmolanteile in Abbildung 7.13 wird deutlich, dass der Ethanolanteil im Brennstoff keinen signifikanten Einfluss auf die Kohlenstoffmonoxidbildung hat. Ab einer Flammenhöhe von 7 mm liegt der CO-Molanteil von E0 jedoch höher als von E100, was dem Trend der Werte aus der Gleichgewichtsberechnung entspricht.

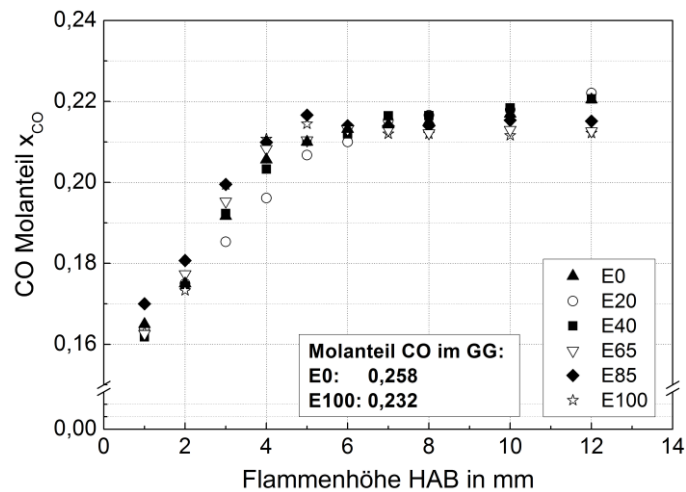


Abbildung 7.13: Kohlenstoffmonoxidprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

In Abbildung 7.14 sind die Konzentrationsprofile von Kohlenstoffdioxid in den sechs Isooktan/Ethanol-Flammen dargestellt. Mit größerem Abstand vom Brenner ist eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Steigung des Konzentrationsprofils und dem Ethanolgehalt erkennbar. Je größer der Ethanolanteil ist, desto stärker nimmt der Molanteil entlang der Flammenhöhe zu. Somit ergeben sich für steigende Ethanolgehalte im Brennstoff größere  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in den Flammen, was auch durch die Gleichgewichtsbe-

rechnung unterstützt wird. Der gleiche Zusammenhang wird in der Literatur für Ethen-Flammen beschrieben. Die Bildung von  $\text{CO}_2$  erfolgt durch Oxidation von  $\text{CO}$ , deshalb ist die  $\text{CO}_2$ -Bildung der  $\text{CO}$ -Bildung nachgelagert. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, entsteht mit steigendem Ethanolgehalt im Brennstoff weniger Ruß und stattdessen werden bevorzugt Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid gebildet.

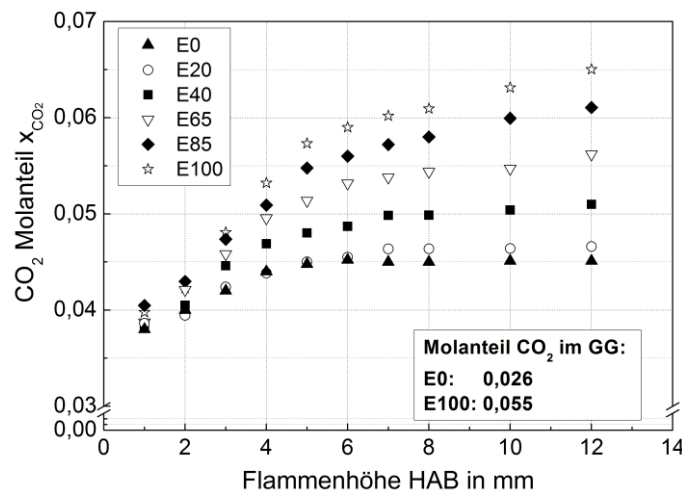


Abbildung 7.14: Kohlenstoffdioxidprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die Konzentrationsprofile von Ethen sind in Abbildung 7.15 gezeigt. Bei kleiner Flammenhöhe ist bei Brennstoffen mit großen Ethanolanteilen ein höherer Anteil von  $\text{C}_2\text{H}_4$  in der Flamme vorhanden als bei den Brennstoffen mit kleineren Ethanolanteilen. Der Grund dafür ist die schnellere Bildung von Ethen durch Spaltungsprozesse bei der Ethanolverbrennung. Bei großen Flammenhöhen ist die Konzentration hingegen unabhängig vom Ethanolanteil im Brennstoff, da dort für alle Brennstoffzusammensetzungen die Entstehung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  zum Erliegen gekommen ist und bereits gebildetes Ethen zum Großteil umgesetzt wurde.

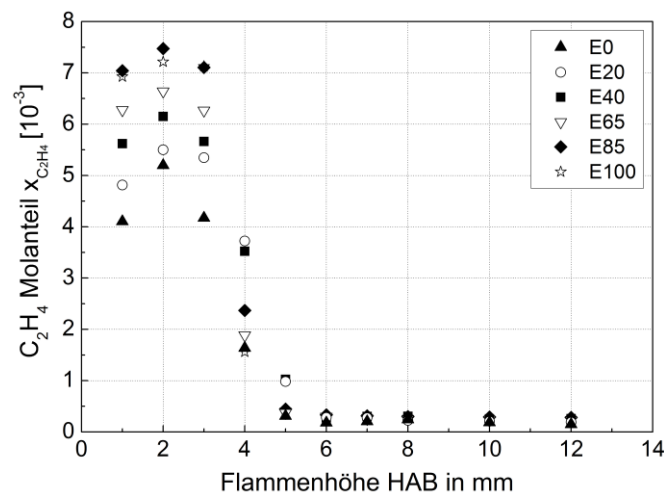


Abbildung 7.15: Ethenprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Wie in Abbildung 7.16 erkennbar ist, steigt der Methananteil in den Flammen mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff an. Bei der Verbrennung von Isooktan ist der Maximalwert des Methananteils im Vergleich zu den anderen Gemischen in Richtung der Brennerplatte verschoben.

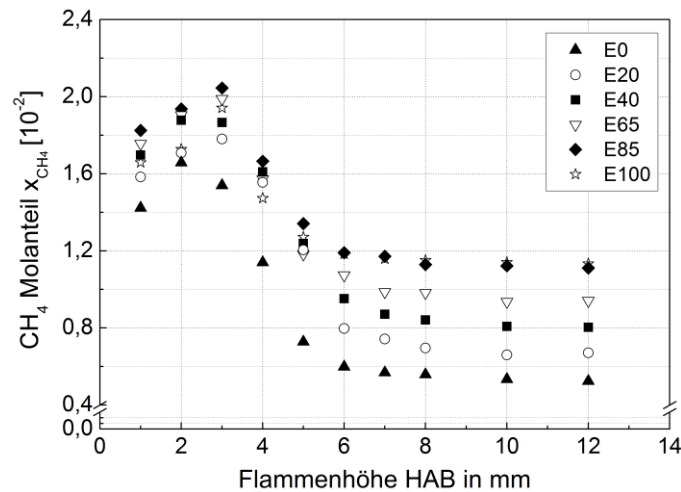


Abbildung 7.16: Methanprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die Profile von Ethin in den untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen sind in der nächsten Abbildung gezeigt. Der  $C_2H_2$ -Anteil in den Flammen sinkt mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff. Für E0 wird die höchste  $C_2H_2$ -Konzentration bereits bei einer Flammenhöhe von 4 mm erreicht und damit liegt das Maximum 1 mm näher an der Brennerplatte als die Maxima der Profile für die anderen Brennstoffe. Außerdem ist die maximale Ethin-Konzentration in der E0-Flamme geringer als in den anderen Flammen.

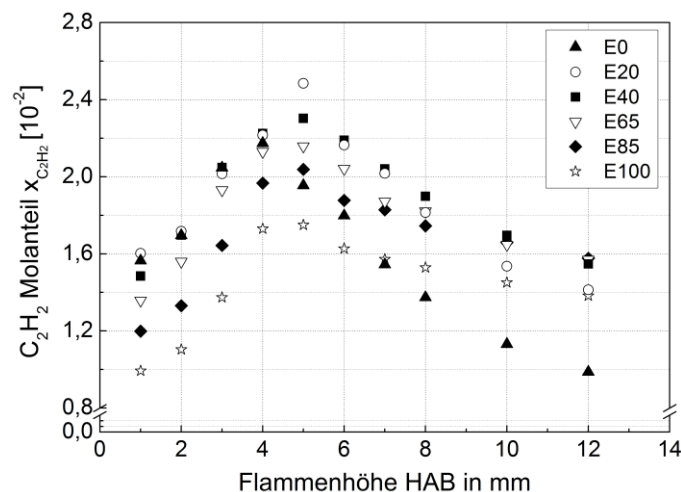


Abbildung 7.17: Ethinprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Der höchste Wert wird für E20 bei  $HAB = 5$  mm erreicht. Beide Effekte lassen darauf schließen, dass die Rußbildung in der Isooktan-Flamme früher einsetzt. Weiterhin fällt auf, dass der Abfall der Profile umso steiler ausfällt je geringer der Ethanolanteil im

Brennstoff ist, was darauf hindeutet, dass bei kleineren Ethanolanteilen nach dem Maximum vermehrt  $C_2H_2$  verbraucht wird. Da Ethin einer der wichtigsten Rußvorläufer ist, spricht eine größere Abnahme der Konzentration für eine verstärkte Rußbildung bei niedrigeren Ethanolanteilen im Brennstoff.

Abbildung 7.18 zeigt die in den Isooktan/Ethanol-Flammen gemessenen Molanteile von Benzol in Abhängigkeit von der Flammenhöhe.

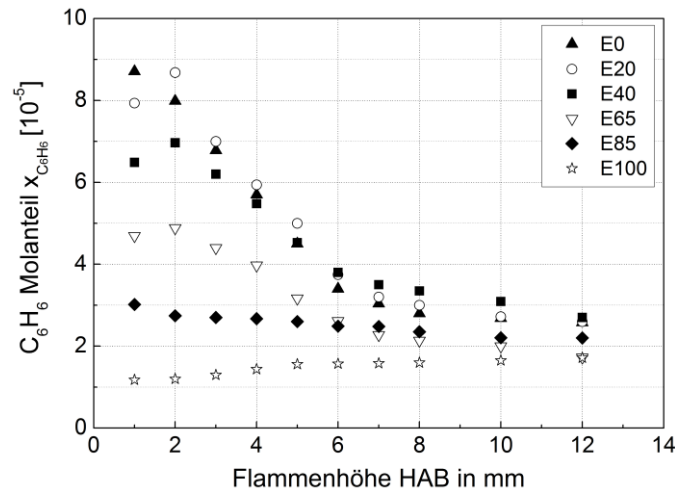


Abbildung 7.18: Benzolprofile (trocken) in Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Im Allgemeinen ist deutlich erkennbar, dass der  $C_6H_6$ -Anteil mit zunehmendem Ethanolanteil im Brennstoff sinkt. Die  $C_6H_6$ -Profile sehen jedoch für die verschiedenen Brennstoffgemische sehr unterschiedlich aus. In der Flamme mit reinem Ethanol steigt der  $C_6H_6$ -Molanteil mit zunehmender Flammenhöhe stetig leicht an. Im Gegensatz dazu ist das Profil für E85 leicht fallend. Für die Brennstoffe E65, E40 und E20 erreicht das Profil einen Maximalwert bei einer Flammenhöhe von 2 mm und fällt danach stark ab. Der Verlauf des Benzols für die Isooktan-Flamme hat kein Maximum, sondern fällt über die gesamte Flammenhöhe stark ab. Da Benzol ein wichtiger Rußvorläufer ist, deutet eine geringere Konzentration in der Flamme auf eine verminderte Rußbildung hin. Außerdem ist anhand der Profile erkennbar, dass der Abfall nach Durchlaufen der Maximalkonzentration umso steiler ausfällt, je geringer der Ethanolanteil im Brennstoff ist. Der Abfall wird durch den Verbrauch von Benzol für die Rußbildung ausgelöst, ein steilerer Abfall bedeutet somit eine höhere Rußbildung. Zusammenfassend lässt sich aus der Betrachtung der Profile von  $C_6H_6$  als Rußvorläufer ableiten, dass die Beimischung von Ethanol eine Verzögerung des Rußbildungsprozesses bewirkt, sowie diese hemmt, was die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Partikelphase unterstützt.

### 7.1.3 Abschätzung des Einflusses der Abgasrezirkulation

Der Einfluss der wichtigsten Abgaskomponenten Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff wurde in zwei unterschiedlichen Versuchsreihen untersucht, wobei als Referenzbrennstoff das Isooktan/Ethanol-Gemisch E85 ausgewählt wurde. Die Referenz-

flamme hatte in beiden Versuchsreihen ein Äquivalenzverhältnis von 2,4, eine Kaltgasgeschwindigkeit von 5 cm/s, eine Vorwärmtemperatur des Eduktgemisches von 358 K und eine Oxidatorzusammensetzung von 33 Vol.-% Sauerstoff und 67 Vol.-% Stickstoff. In der ersten Versuchsreihe wurde ein Teil des Stickstoffs im Oxidator der E85-Referenzflamme durch Wasserdampf bzw. Kohlenstoffdioxid ersetzt, wobei damit einhergeht, dass die Flammentemperaturen niedriger sind als in der Referenzflamme und somit chemische und thermische Effekte die Chemie der Flamme beeinflussen. Der Einfluss von Stickstoff wurde nicht gesondert untersucht, da Stickstoff ohnehin schon im Oxidator in der Flamme enthalten ist.

Um den reinen chemischen Effekt der Wasserdampf- und Kohlenstoffdioxidbeimischung zu untersuchen, wurden in der zweiten Versuchsreihe die Parameter Äquivalenzverhältnis, Kaltgasgeschwindigkeit, thermische Leistung, Vorwärmtemperatur des Eduktgemisches und auch die adiabate Flammentemperatur konstant gehalten. Die Zusammensetzung der zu untersuchenden Flamme mit Abgasbestandteilen wurde wie folgt mittels Gleichgewichtsberechnungen unter Zuhilfenahme des Programmpakets *Chemkin Reaction Design* für die Spezies aus dem Reaktionsmechanismus von *Zhong und Zheng* [Zhong 2013] berechnet:

1. Berechnung der adiabaten Flammentemperatur der E85-Referenzflamme mit  $\phi = 2,4$ .
2. Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) einer E85-Flamme mit  $\phi = 1,0$ .
3. Bestimmung der Volumenströme von Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff unter der Annahme, dass 20% (AGR 20%) bzw. 30% (AGR 30%) des Luftvolumenstromes der Referenzflamme zurückgeführt werden.
4. Berechnung der Volumenströme aller Edukte unter der Annahme, dass Äquivalenzverhältnis, Kaltgasgeschwindigkeit und thermische Leistung konstant bleiben.
5. Berechnung der adiabaten Flammentemperatur der Flamme mit AGR (Es ergibt sich eine geringere Temperatur im Vergleich zur Referenzflamme.).
6. Ersetzen eines Teils des Stickstoffs im Oxidator durch Argon, wodurch aufgrund der geringeren Wärmekapazität von Argon im Vergleich zu Stickstoff die adiabate Flammentemperatur angehoben wird und somit die adiabate Flammentemperatur der Referenzflamme eingestellt werden kann.

Die Eigenschaften aller fünf untersuchter Flammen sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Im Folgenden wird der Einfluss der Beimischung von Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und dem Gemisch aus Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff bei konstanter Flammentemperatur anhand der Intensitätsverteilung des  $\text{OH}^*$ -Radikals, der Flammentemperatur, der Gasphasenspezies und der Rußpartikelgrößenverteilungen in den Flammen gezeigt.



Tabelle 7.5: Eigenschaften der untersuchten E85-Flammen

Flamme	Molanteile des unverbrannten Gemisches $x_i$							$T_{\text{adiabat}}$ in K
	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	Ar	$\text{CO}_2$	
0% AGR*	0,0106	0,1720	0,0000	0,2697	0,5477	0,0000	0,0000	1731
20% AGR	0,0106	0,1720	0,0275	0,2697	0,4431	0,0592	0,0179	1731
30% AGR	0,0106	0,1720	0,0412	0,2697	0,3915	0,0882	0,0268	1731
mit $\text{H}_2\text{O}$	0,0106	0,1720	0,0589	0,2697	0,4888	0,0000	0,0000	1724
mit $\text{CO}_2$	0,0106	0,1720	0,0000	0,2697	0,4888	0,0000	0,0589	1689

\*Referenzflamme:  $\phi = 2,4$ ,  $v_0 = 5 \text{ cm/s}$ ,  $T_{\text{Vorwärm}} = 358 \text{ K}$ , 33 Vol.-%  $\text{O}_2$  / 67 Vol.-%  $\text{N}_2$

### Einfluss von Wasserdampf

In Abbildung 7.19 sind die Intensitätsprofile des  $\text{OH}^*$ -Radikals der E85-Referenzflamme und der Flamme mit Wasserdampfbeimischung dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Intensität der Radikale in der Flamme mit Wasserdampf circa 11% geringer ist, was mit der Absenkung der Flammentemperaturen bei Wasserdampfbeimischung einher geht (siehe Tabelle 7.5). Im Kapitel 2.3 wurde beschrieben, dass durch die Wasserdampfzugabe die Produktion des Hydroxyl-Radikals in der Flamme zunimmt. Dieser Effekt kann anhand der eigenen Ergebnisse nicht bestätigt werden, wobei nahe liegt, dass gebildete OH-Radikale sofort für die Oxidation von z. B. Kohlenstoffmonoxid und Rußvorläufern verbraucht wird. In Abbildung 7.19 ist außerdem auffällig, dass die Position des Profilmaximums zu kleineren Flammenhöhen hin verschoben ist, wenn Wasserdampf zugemischt wird und die Flammenfront sich dementsprechend näher an der Brennerplatte befindet. Bei Betrachtung der Halbwertsbreiten beider Peaks wird deutlich, dass sich die Reaktionszone durch Wasserdampfzugabe offensichtlich verschmälert.

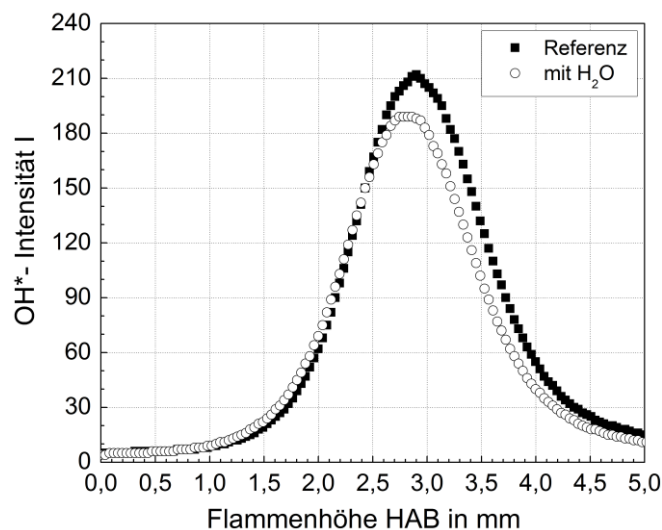


Abbildung 7.19:  $\text{OH}^*$ - Intensitätsprofile in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Beimischung

Die Profile der wichtigsten Hauptspezies und der gasförmigen Rußvorläufer in der Referenzflamme und der Flamme, welcher Wasserdampf beigemischt wurde, sind in Ab-

bildung 7.20 gezeigt. Da die typischen Verläufe der Flammenspezies entlang der Flammenhöhe bereits an anderer Stelle detailliert beschrieben wurden, soll hier nur auf die Unterschiede in den Molanteilen der Spezies in den beiden untersuchten Flammen eingegangen werden.

Deutlich erkennbar ist in der Abbildung, dass sich angesichts der Wasserdampfzugabe aufgrund der simulierten Abgasrezirkulation mehr Wasserstoff im Vergleich zur Referenzflamme bildet. Der Molanteil des Wasserstoffs im Gleichgewichtszustand bestätigt diese Tendenz, da bei der Flamme mit Wasserdampfbeimischung circa 1,9 Mol.-% mehr Wasserstoff gebildet wird. Der Hauptgrund dafür ist, wie bereits vorher beschrieben, dass das zugeführte Wasser mittels Wasserstoffradikalen in Wasserstoff und Hydroxylradikale aufgespalten wird. Die Erkenntnisse von Renard et al. werden somit bestätigt [Renard 2009].

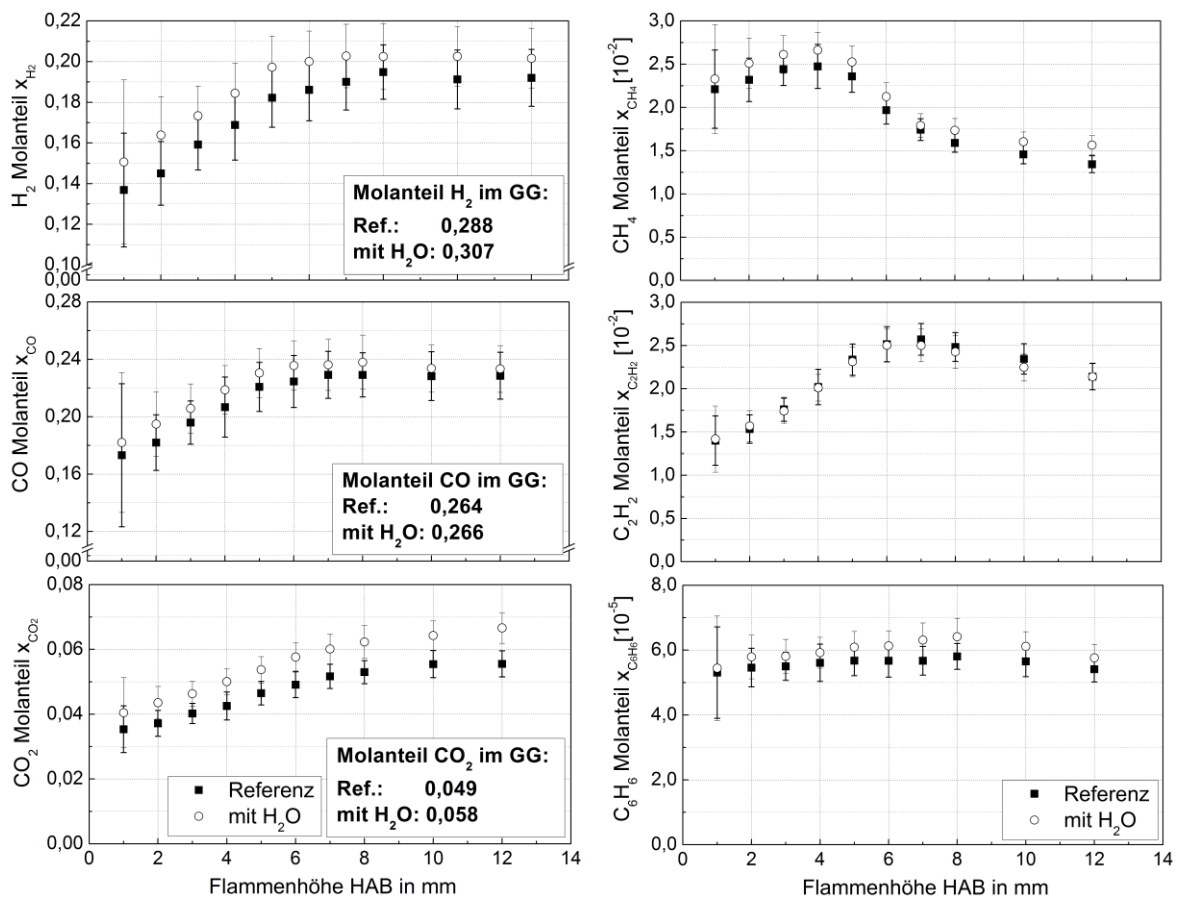


Abbildung 7.20: Flammenspeziesprofile (trocken) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit H<sub>2</sub>O-Beimischung

Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass der Konzentrationsverlauf des Kohlenstoffmonoxids im Vergleich zur Referenzflamme sehr ähnlich ist und sich lediglich durch eine Niveausteigerung von circa 1 Mol.-% unterscheidet. Diese Tendenz kann durch die Gleichgewichtszusammensetzung bestätigt werden.

Unten links in Abbildung 7.20 ist das Profil von Kohlenstoffdioxid für beide Flammen zu sehen. Genau wie beim Kohlenstoffmonoxid-Profil ist auch hier erkennbar, dass die

Wasserdampfzugabe über die gesamte Flammenachse für eine erhöhte Konzentration an Kohlenstoffdioxid sorgt. Hauptverantwortlich für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid ist das Hydroxylradikal, welches wie bereits erwähnt, durch die Wasserdampfzugabe in gesteigertem Maß vorliegt. Santner et al. [Santner 2013] und Renard et al. [Renard 2009] haben auch festgestellt, dass es aufgrund der Wasserdampfzugabe zu einer gesteigerter Produktionsrate von Kohlenstoffdioxid kommt. Die Tendenzen der Kohlenstoffdioxidkonzentrationen in der Flamme mit Wasserdampfbeimischung im Vergleich mit der Referenzflamme werden durch die Gleichgewichtszusammensetzung bestätigt.

Die Profile der drei wichtigsten Kohlenwasserstoffe Methan, Ethin und Benzol sind in Abbildung 7.20 rechts dargestellt. Die Methanbildung erreicht ihr Maximum in beiden Flammen bei einer Flammenhöhe von 4 mm. Durch die Wasserdampfzugabe wird dem System eine höhere Anzahl an Wasserstoffradikalen zur Verfügung gestellt, was eine stärkere Bildung von Methan zur Folge hat, welche durch die Arbeiten von Skjøth-Rasmussen et al. [Skjøth-Rasmussen 2004] bestätigt werden kann. Durch die  $H_2O$ -Zugabe verändert sich im Bereich kleinerer Flammenhöhen wenig im Konzentrationsverlauf des Ethins, nur das Profilmaximum verschiebt sich näher zur Brennerplatte und liegt auf leicht niedrigerem Niveau im Vergleich zur Referenzflamme. Diese Tendenzen bestätigen die Erkenntnisse aus der Fachliteratur [Liu 2014, Santner 2013, Renard 2009]. Der Vergleich der Benzol-Profile der beiden untersuchten Flammen zeigt, dass die Konzentration in der Referenzflamme niedriger ist als in der Flamme mit Wasserdampfbeimischung. Die Begründung dafür ist, dass die adiabate Flammentemperatur der Referenzflamme mit 1731 K höher ist als die der Flamme mit Wasserdampf mit 1690 K. Laut D'Anna et al. [D'Anna 1998] ist die Flammentemperatur sehr entscheidend für die Bildung von Benzol. Hauptverantwortlich für den Rückgang der Benzolkonzentration in der Referenzflamme ist die Zersetzung des Phenylradikals. Dieser Prozess wird laut D'Anna et al. mit steigender Temperatur begünstigt.

In Abbildung 7.21 oben sind die Temperaturprofile der Referenzflamme und der Flamme mit Wasserdampfbeimischung zu sehen. Erkennbar ist, dass die Temperaturen der Flamme mit Wasserdampf geringfügig unter denen der Referenzflamme liegen, was den Trend in den adiabaten Flammentemperaturen bestätigt. Die Ergebnisse der Rußuntersuchungen sind in Abbildung 7.21 und Abbildung 7.22 zusammengefasst.

Wie in der Abbildung 7.21 deutlich wird, reduziert sich bei der Zugabe von  $H_2O$  der Rußvolumenbruch um 75% im Vergleich zur Referenzflamme. Des Weiteren ist aufgrund der Wasserdampfbeimischung eine Verschiebung des Maximums der Gesamtanzahldichte hin zu größeren Flammenhöhen erkennbar. Dies bewirkt eine deutlich geringere Partikelanzahldichte 8 mm über dem Brenner. Erst bei einer Höhe von 12 mm liegen die Partikelanzahldichten wieder auf dem Niveau der Referenzflamme, sogar etwas darüber. Insgesamt deutet dies auf deutlich weniger Rußpartikelwachstum und eine verspätete Rußbildung hin. Dieser Effekt wird auch anhand der Rußpartikelgrößenverteilungen in Abbildung 7.22 bestätigt. Insgesamt wird bei  $H_2O$ -Zugabe der Partikeldurchmesser kleiner. Die Partikelanzahl der sehr kleinen Partikel (1,5 nm - 3 nm) sinkt jedoch nicht, sondern bleibt nahezu konstant. Des Weiteren beträgt der mittlere Partikeldurchmesser in der Referenz-

flamme ( $HAB = 10$  mm) 2,57 nm, während er bei der Wasserdampfzugabe nur 1,96 nm beträgt. Die Verminderung der Rußbildung durch die Beimischung von Wasserdampf bestätigt die Erkenntnisse aus den eigenen Untersuchungen der Gasphase und denen anderer Forschergruppen wie beispielsweise Skjøth-Rasmussen et al. [Skjøth-Rasmussen 2004].

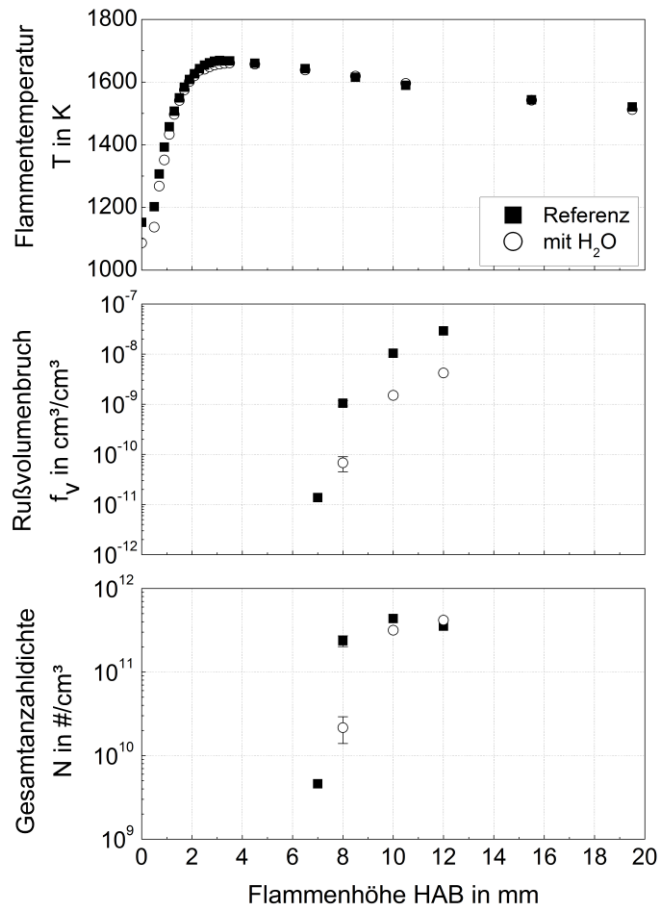


Abbildung 7.21: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit  $H_2O$ -Beimischung

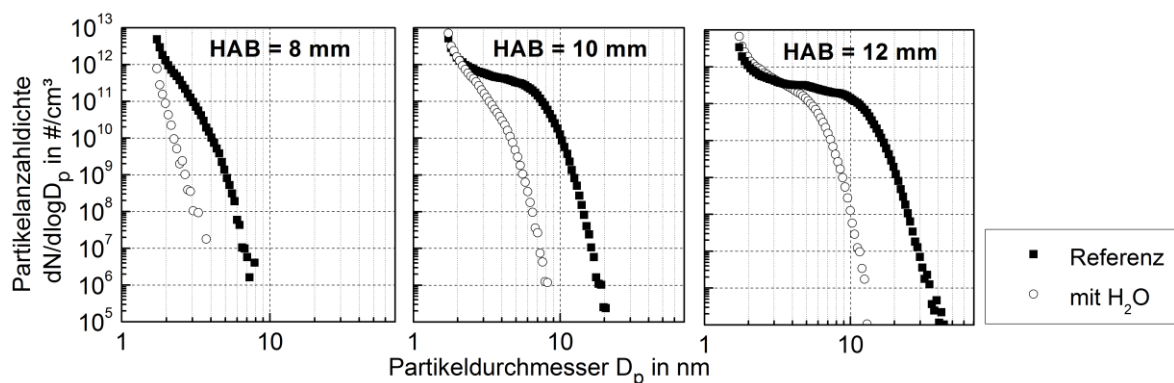


Abbildung 7.22: Rußpartikelgrößenverteilungen in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit  $H_2O$ -Beimischung

### Einfluss von Kohlenstoffdioxid

Abbildung 7.23 zeigt die Profile der OH\*-Intensitäten in der Referenzflamme und der Flamme mit Kohlenstoffdioxidbeimischung. Es ist erkennbar, dass die Intensität der beiden Peaks nahezu gleich ist, das Maximum des Profils verschiebt sich jedoch zu größeren Flammenhöhen und das Profil verbreitert sich, wenn CO<sub>2</sub> beigemischt wird. Die Verschiebung und Verbreiterung der Flammenfront durch die CO<sub>2</sub>-Zugabe kann auch durch die Arbeiten von Mancarella et al. [Mancarella 2006] und Renard et al. [Renard 2009] an unterstöchiometrischen vorgemischten Ethen-Flammen bestätigt werden.

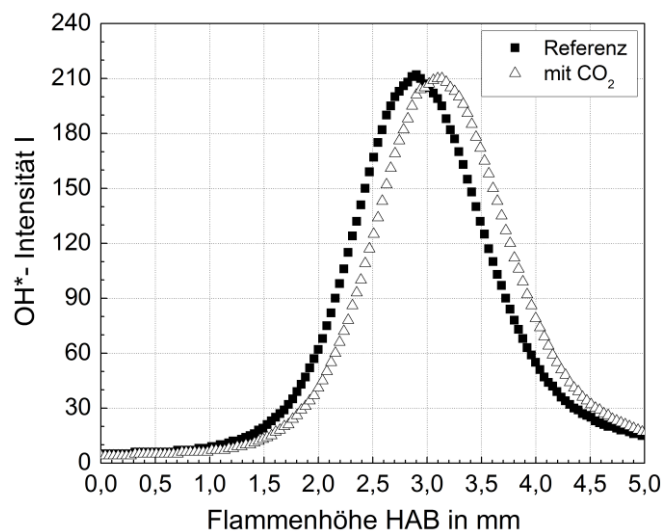


Abbildung 7.23: OH\*- Intensitätsprofile in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit CO<sub>2</sub>-Beimischung

In Abbildung 7.24 sind die Profile der Hauptspezies und der wichtigsten gasförmigen Rußvorläufer in den beiden untersuchten Flammen dargestellt. Im Gegensatz zur wasserdampfversetzten Flamme befindet sich das Niveau des Wasserstoffkonzentrationsprofils der CO<sub>2</sub>-versetzten Flamme um circa 0,9 Mol.-% unterhalb der Referenzflamme und es sinkt nach Erreichen des Maximalwerts bei einer Flammenhöhe von  $HAB = 8$  mm leicht ab. Wie bereits im Grundlagenteil erläutert, kann angesichts der durch CO<sub>2</sub>-Zugabe gesteigerten Radikalkonzentration mehr Wasserstoff zu Wasser umgesetzt werden und die H<sub>2</sub>-Konzentration sinkt. Ebenso interagieren Wasserstoffradikale mit dem Kohlenstoffdioxid, wodurch Kohlenstoffmonoxid und Hydroxylradikale gebildet werden [Liu 2001].

Bei der CO<sub>2</sub>-Zugabe unterscheidet sich die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid in geringen Flammenhöhen nicht wesentlich von der Referenzflamme. Erst in größeren Höhen macht sich der Einfluss durch einen starken Anstieg der Kohlenstoffmonoxidbildung auf einen um circa 1,5 Mol.-% höheren Maximalwert bemerkbar. Durch die zuvor erwähnten Arbeiten von Mancarella et al. [Mancarella 2007], Renard et al. [Renard 2009] und Liu et al. [Liu 2001] kann dieser Effekt bestätigt werden.

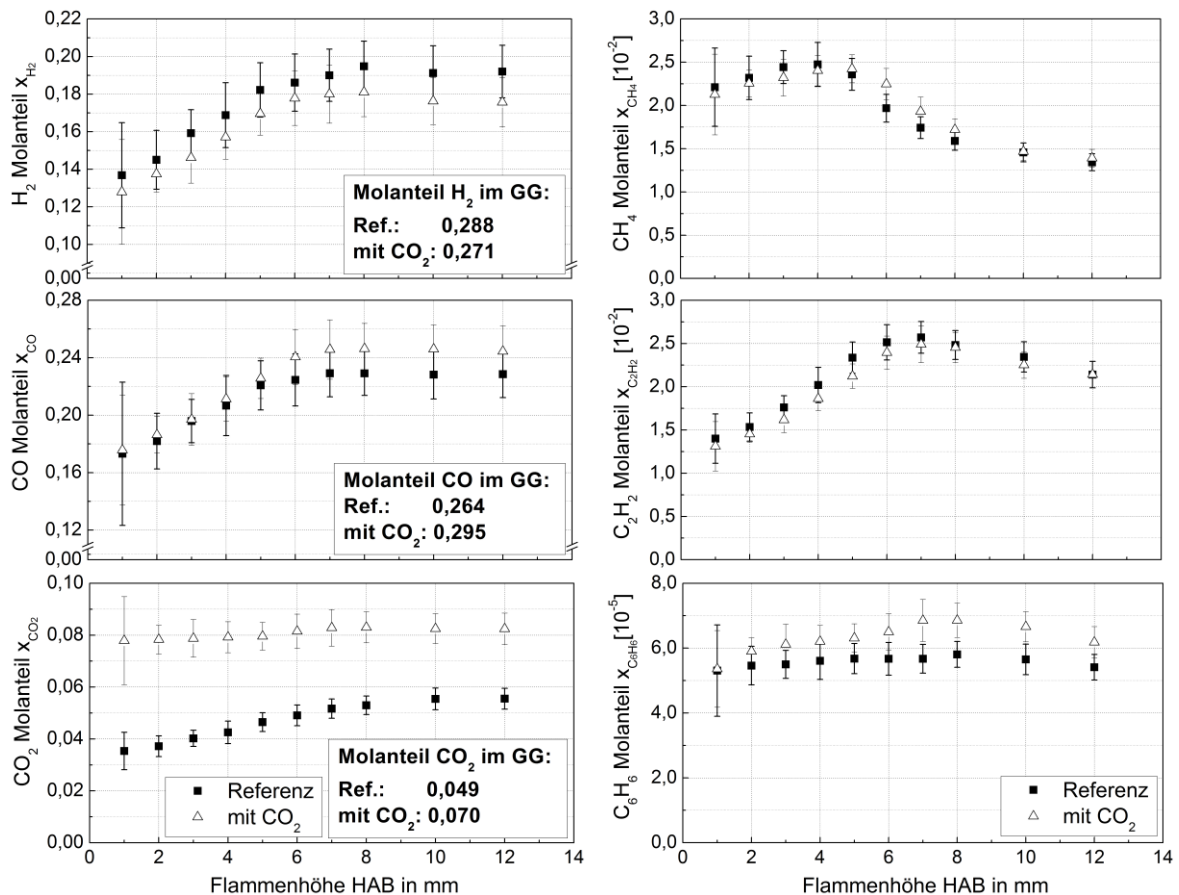


Abbildung 7.24: Flammenspeziesprofile (trocken) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit CO<sub>2</sub>-Beimischung

Aufgrund der Beimischung von Kohlenstoffdioxid zum Eduktstrom befindet sich der CO<sub>2</sub>-Molanteil in der Flamme schon von Beginn an auf einem höheren Niveau im Vergleich zur Referenzflamme. Auffällig ist, dass der Molanteil nur innerhalb der Flammenhöhen von  $HAB = 5$  mm bis  $HAB = 7$  mm leicht ansteigt, um sich daraufhin bereits einem nahezu konstantem Wert zu nähern. Die beobachteten Trends in den Speziesprofilen von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aufgrund des Einflusses der CO<sub>2</sub>-Beimischung werden durch die Gleichgewichtszusammensetzungen bestätigt.

Die Profile des Methan-Molanteils der untersuchten Flammen in Abbildung 7.24 zeigen, dass mit der Zugabe von CO<sub>2</sub> in den geringen Flammenhöhen weniger Methan gebildet wird als in der Referenzflamme. Außerdem verschiebt sich das Maximum des Profils um 1 mm von der Brennerplatte weg, was die Erkenntnisse aus den Chemilumineszenz-Untersuchungen bestätigt. Für die Oxidation von Methan sind, wie zuvor erläutert, Wasserstoffradikale von zentraler Bedeutung. Durch die Reaktion von CO<sub>2</sub> zu CO und OH werden dem System H-Radikale entzogen, wodurch es bei der Pyrolyse zu CH<sub>4</sub> zu einem H-Radikalmangel kommt und weniger CH<sub>4</sub> freigesetzt werden kann. Für die großen Flammenhöhen ist nahezu kein Unterschied in den Molanteilen des Methans in den beiden Flammen erkennbar. Die Zugabe von Kohlenstoffdioxid zur Flamme bewirkt eine leichte Absenkung der Ethinkonzentrationen. Der niedrigere C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Konzentrationspeak kann durch die Arbeiten von Liu et al. [Liu 2001] und Renard et al. [Renard 2009] bestätigt

werden. In Abbildung 7.24 rechts unten ist erkennbar, dass der Molanteil von Benzol im trockenen Flammengas für die Referenzflamme niedriger ist als für die Flamme mit  $\text{CO}_2$ -Beimischung. Ähnlich wie bei der Wasserdampfbeimischung ist auch hier davon auszugehen, dass dieser Effekt auf die Abhängigkeit der Benzolbildung von den Flammentemperaturen zurückzuführen ist.

In den nächsten beiden Abbildungen sind die Flammentemperaturen, Rußvolumenbrüche, Gesamtanzahldichten und Partikelgrößenverteilungen der beiden untersuchten Flammen zu sehen. Die Effekte, hervorgerufen durch die Beimischung von Kohlenstoffdioxid, sind die gleichen wie bei der Wasserdampfbeimischung, wobei diese hier nicht so stark ausgeprägt sind. Beispielsweise wird der Rußvolumenbruch nur circa um 64% im Vergleich zur Referenzflamme vermindert und der mittlere Partikeldurchmesser sinkt von 2,57 nm nur auf 2,19 nm für die Flamme mit Kohlenstoffdioxid in einer Flammenhöhe von 10 mm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Kohlenstoffdioxid einen geringeren Einfluss auf die Rußbildung hat als Wasserdampf.

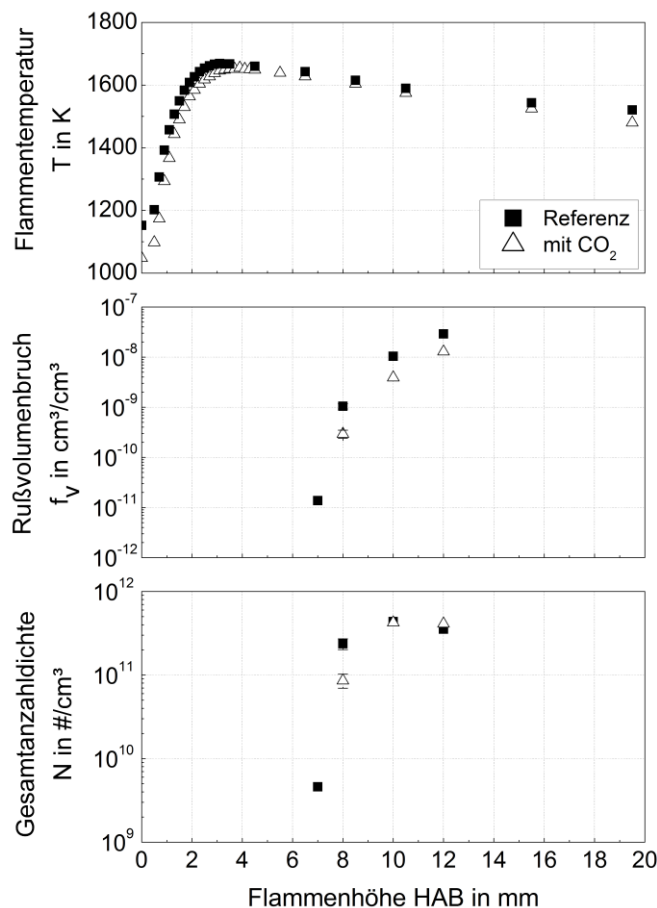


Abbildung 7.25: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit  $\text{CO}_2$ -Beimischung



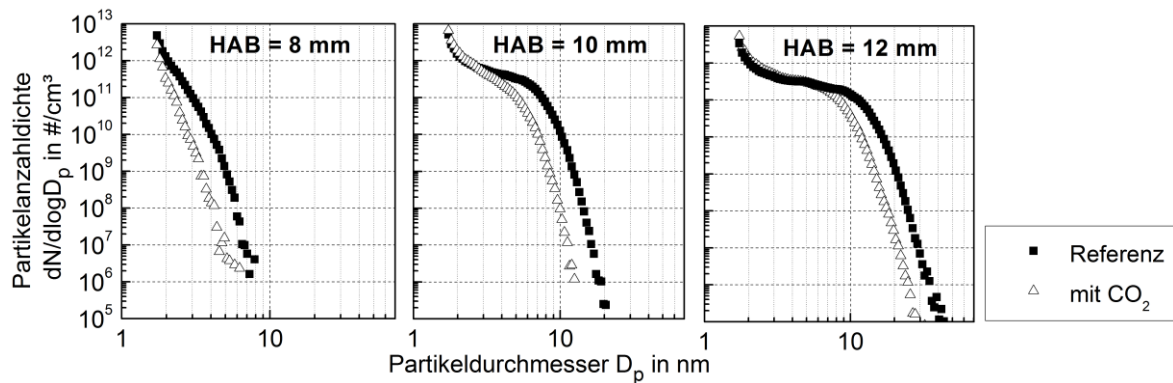


Abbildung 7.26: Rußpartikelgrößenverteilungen in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flamme mit CO<sub>2</sub>-Beimischung

### Einfluss von Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff bei konstanter Flammentemperatur

Die Profile der OH\*-Intensitäten der Flammen ohne AGR, mit 20% AGR und mit 30% AGR sind in Abbildung 7.27 dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Reaktionszone für beide Flammen mit AGR um circa 0,2 mm näher zur Brennerplatte verschiebt. Die maximale Intensität des OH\*-Radikals sinkt bei einer AGR von 20% um 8,5% sowie bei einer AGR von 30% um 2,4% im Vergleich zur Referenzflamme. Außerdem verringern sich die Halbwertsbreiten der Peaks mit steigender AGR sukzessive.

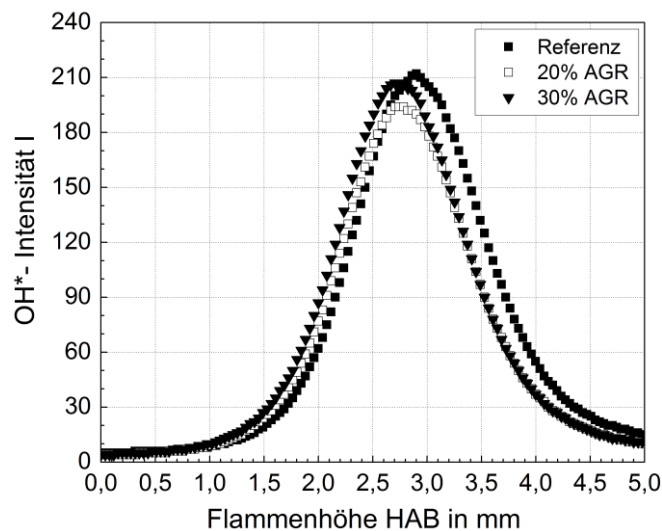


Abbildung 7.27: OH\*- Intensitätsprofile in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30%

In Abbildung 7.28 sind die axialen Flammenspeziesprofile der Flammen mit drei unterschiedlichen AGR-Raten zusammenfassend dargestellt. Die Profile der Wasserstoff-Molanteile zeigen, dass kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit von der Rezirkulationsrate erkennbar ist. Der Grund dafür ist, dass zwei Effekte überlagert werden: Wie bereits beschrieben, bewirkt die Beimischung von Wasserdampf einen Anstieg der H<sub>2</sub>-Konzentration und die Beimischung von Kohlenstoffdioxid einen Abfall dieser. Da hier beide Gase zugemischt werden, gleichen sich die Effekte nahezu aus.



Die Verläufe von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid für die drei untersuchten Flammen bekräftigen die bereits festgestellte Zunahme der Konzentrationen dieser Spezies, wenn Wasserdampf und/oder Kohlenstoffdioxid dem Eduktgas zugeführt werden.

Auch der Vergleich der Konzentrationsprofile der Kohlenwasserstoffe Methan und Ethin in der Referenzflamme und den Flammen mit AGR bestätigt die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid als alleinige Zumischung. Im Gegensatz dazu tritt bei den Benzolkonzentrationen das Gegenteil ein. Die Molanteile des  $C_6H_6$  im Flammengas sinken, wenn alle Hauptabgaskomponenten dem Eduktstrom zugeführt werden. Da die adiabaten Flammentemperaturen, wie vorher im Detail beschrieben, für alle drei Flammen konstant gehalten wurden, wirkt in diesem Fall nur der rein chemische Effekt, der zu einer Verminderung der Produktion des gasförmigen Rußvorläufers führt. Dieses Ergebnis bestätigt die Erkenntnisse aus der Fachliteratur [Mancarella 2007, Liu 2014, Santner 2013].

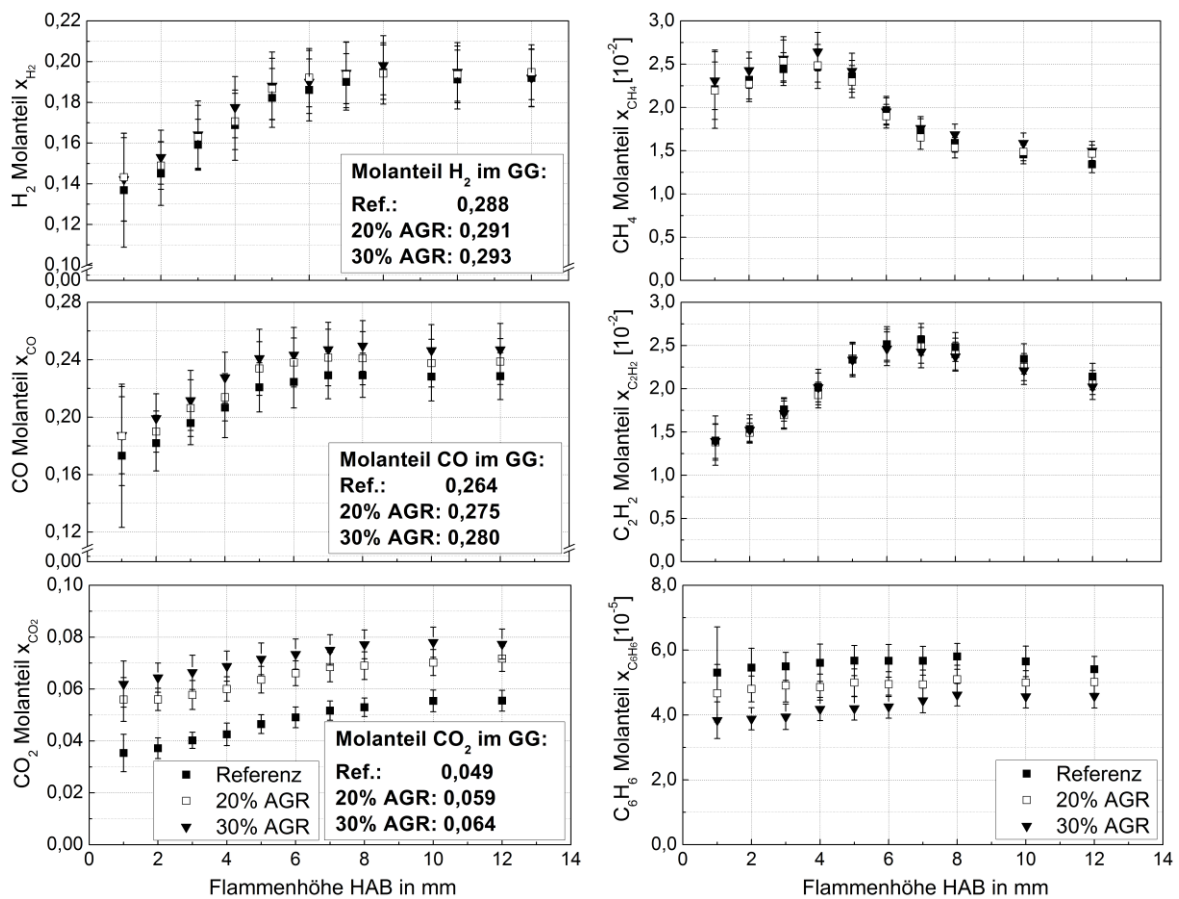


Abbildung 7.28: Flammenspeziesprofile (trocken) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30%

Die strahlungskorrigierten axialen Flammentemperaturprofile in Abbildung 7.29 oben zeigen, dass das gewünschte Ziel der Temperaturkorrektur mit Argon für die Flammen mit AGR erreicht wurde und die Flammentemperaturen bei Beimischung von simuliertem Abgas annähernd konstant sind.

Die Ergebnisse der Rußphasenuntersuchungen in Abbildung 7.29 und Abbildung 7.30 lassen erkennen, dass die Ergebnisse aus den Versuchen mit dem simulierten Abgas wie erwartet die kombinierten Effekte aus beiden Einzelstoffen aufweisen.

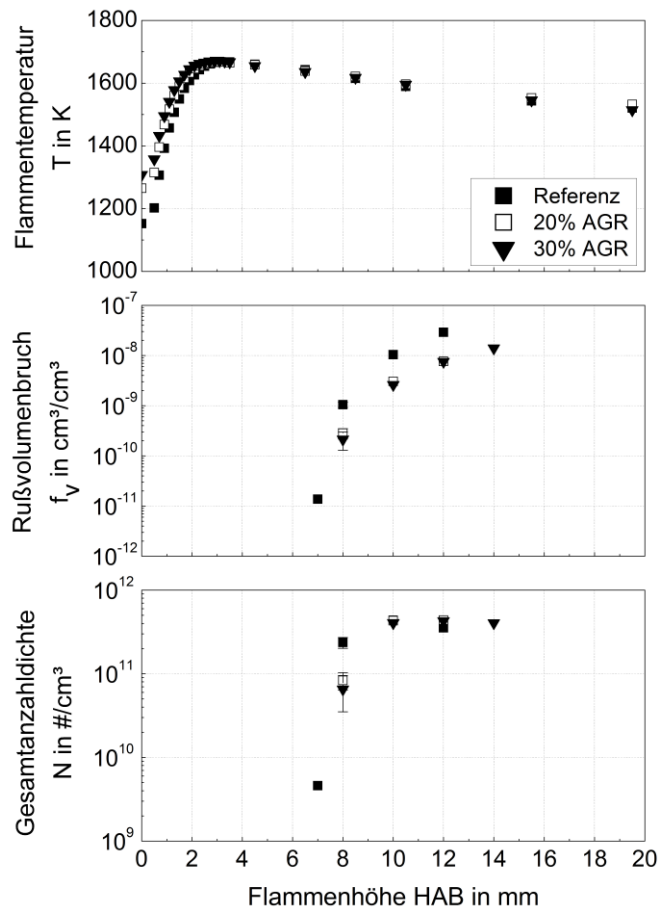


Abbildung 7.29: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30%

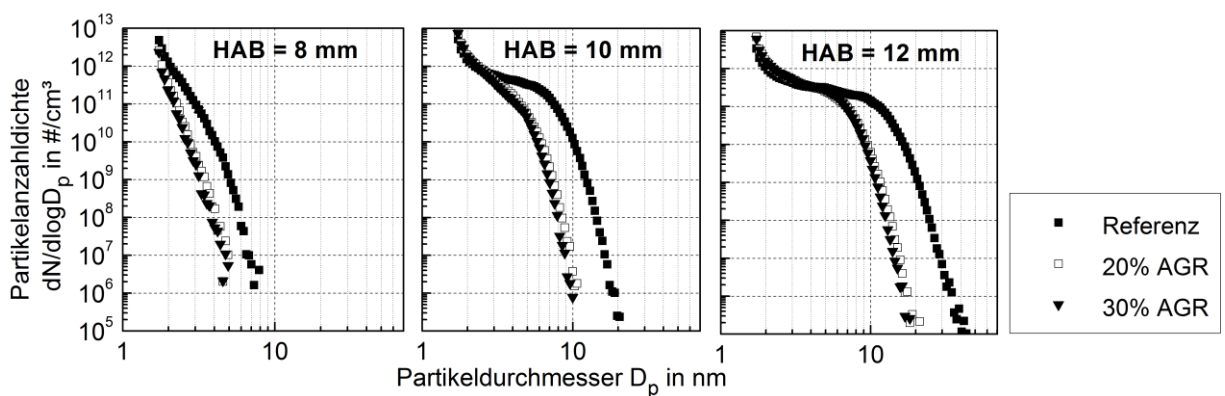


Abbildung 7.30: Rußpartikelgrößenverteilungen in E85-Flammen in Abhängigkeit von der Flammenhöhe für die Referenzflamme und die Flammen mit AGR-Raten von 20% und 30%

Der Rußvolumenbruch sinkt um 70% für die Flamme mit 20% AGR und um 75% für die Flamme mit 30% AGR im Vergleich zur Referenzflamme. Das bedeutet, dass zwar eine starke Verminderung in der Rußbildung feststellbar ist, jedoch steht der Effekt nicht in einem linearen Zusammenhang mit der AGR-Rate. Nachdem sowohl die Partikelanzahl, als auch die Partikeldurchmesser für die Flamme mit 20% AGR deutlich abfallen, ist der Unterschied zwischen 20% und 30% Rückführung nur noch marginal. Derselbe Trend ist bei den mittleren Partikeldurchmessern zu sehen. Diese sinken bei einer Flammenhöhe von  $HAB = 10$  mm von 2,56 nm (Referenz) auf 2,10 nm (20% AGR) beziehungsweise auf 2,07 nm (30% AGR). Der Maximalwert der Gesamtanzahldichte der Rußpartikel verringert sich leicht und die Kurve wird zu größeren Flammenhöhen verschoben, wenn das simulierte Abgas den Edukten beigemischt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Beimischung der Abgasbestandteile Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid nicht nur die Konzentration der gasförmigen Rußvorläufer in den Flammen abnehmen, sondern damit einhergehend auch die Bildung und das Wachstum der Rußpartikel gehemmt und somit vermindert werden. Diese Ergebnisse belegen den positiven Effekt der Abgasrezirkulation als Emissionsminderungsmaßnahme.

## 7.2 Isooktan/Butanol-Flammen

Neben dem Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung in Isooktan-Flammen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch der Einfluss von Butanol untersucht. Dafür wurden in einer ersten Versuchsreihe Brennstoffe bestehend aus Isooktan und dem Isomer n-Butanol genutzt. Neben den Reinstoffen B0 (reines Isooktan) und B100 (reines Butanol) wurden die Isooktan/Butanol-Gemische B20 und B40 für die Untersuchungen ausgewählt. Die Kaltgasgeschwindigkeit ( $v_0 = 5$  cm/s bei 1 bar und 273 K, bezogen auf einen leeren Zylinder mit dem gleichen Durchmesser), die Oxidatorzusammensetzung (29 Vol.-%  $O_2$  und 71 Vol.-% Ar) und die Vorwärmtemperatur des Brennstoff/Oxidator-Gemisches ( $T_{Vorwärm} = 353$  K) wurden dabei konstant gehalten. Die Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Butanol-Flammen sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Tabelle 7.6: Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Butanol-Flammen

Brennstoff	$\phi$	C/O- Verhältnis	C/H- Verhältnis	Molanteile des unverbrannten Gemisches				$T_{adiabat}$ in K
				$x_i$				
				C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	O <sub>2</sub>	Ar	
B0	2,3	0,74	0,44	0,0507	-	0,2753	0,6740	1933
	2,4	0,77	0,44	0,0527	-	0,2747	0,6726	1845
B20	2,3	0,72	0,44	0,0414	0,0182	0,2727	0,6677	1931
	2,4	0,75	0,44	0,0430	0,0190	0,2720	0,6660	1842
B40	2,3	0,70	0,43	0,0318	0,0373	0,2700	0,6610	1922
	2,4	0,73	0,43	0,0330	0,0388	0,2692	0,6590	1836
B100	2,3	0,64	0,40	-	0,1000	0,2610	0,6390	1904
	2,4	0,67	0,40	-	0,1039	0,2599	0,6362	1820

Alle Flammen wurden für ein konstantes Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,4$  hinsichtlich Flammentemperaturen, Gasphasenspezies und Rußbildung charakterisiert. Zusätzlich dazu wurden auch für  $\phi = 2,3$  Messungen durchgeführt, um den Einfluss von Butanol mit dem vorher untersuchten Einfluss von Ethanol bei konstantem Äquivalenzverhältnis untersuchen zu können.

In der zweiten Versuchsreihe wurde ein weiterer Versuch in Isooktan/iso-Butanol-Flammen mit dem Ziel des Vergleichs des Einflusses der Isomere n-Butanol und iso-Butanol auf die Rußbildung der Isooktan-Referenz-Flamme durchgeführt. Dafür wurde beispielhaft ein Gemisch aus 80 Vol.-% Isooktan (flüssig) und 20 Vol.-% iso-Butanol (flüssig) und ebenfalls ein Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,4$  gewählt und alle anderen Parameter konstant gehalten. Die Zusammensetzung des unverbrannten Gemisches entspricht dem der Flamme mit n-Butanol (B20, siehe Tabelle 7.1), da die chemische Zusammensetzung der Butanol-isomere gleich ist. In den folgenden Ergebnissen wird vor die Gemische mit n-Butanol ein „n“ in der abgekürzten Brennstoffbezeichnung gesetzt und für iso-Butanol ein „i“.

### Einfluss von n-Butanol

In Abbildung 7.31 sind die gemessenen Rußpartikelgrößenverteilungen für die beiden Flammen der Reinstoffe Isooktan B0 und n-Butanol nB100 und die Gemische nB20 und nB40 für drei verschiedene Flammenhöhen dargestellt. Die axialen Profile der Flammentemperaturen, des Rußvolumenbruchs und der Gesamtanzahldichte sind in Abbildung 7.32 zu sehen.

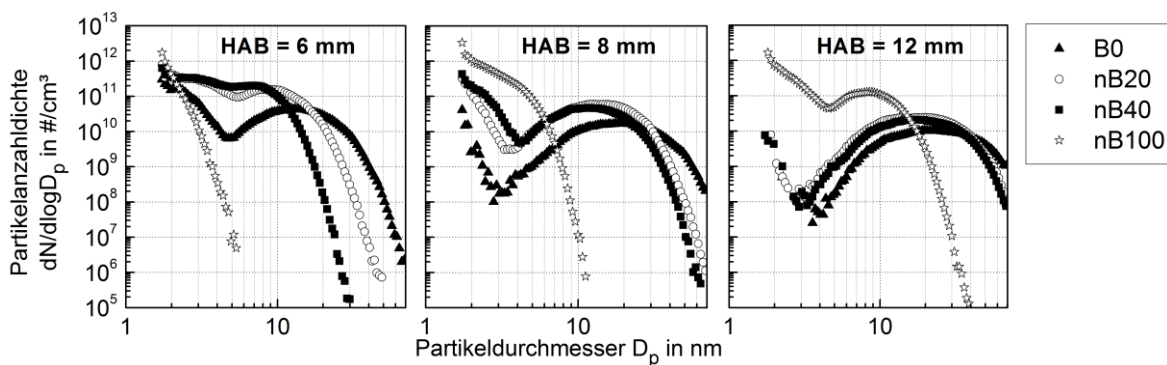


Abbildung 7.31: Rußpartikelgrößenverteilungen in Isooktan/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,4$

Die maximalen Temperaturen in den untersuchten Flammen liegen im Bereich der Flammenhöhe von 2,3 mm bis 2,5 mm und zeigen einen leicht abnehmenden Trend für zunehmende Butanol-Beimischungen, was auch den Ergebnissen aus den Gleichgewichtsberechnungen entspricht. Die Temperaturen im Bereich der Rußbildungszone der Flammen sind für die reine n-Butanol-Flamme aufgrund der geringsten Wärmeverluste, verursacht durch die Rußstrahlung, am höchsten.

Die Rußpartikelgrößenverteilungen zeigen, dass die Rußbildung mit zunehmendem Butanolanteil im Brennstoff stark reduziert wird. Die Partikeldurchmesser werden kleiner, sodass die Verteilungen nach links verschoben werden und somit für die reine n-Butanol-

Flamme für die Flammenhöhen 6 mm und 8 mm unimodale Verteilungen der Rußpartikel entstehen. Die Unterschiede in den Rußpartikelverteilungen sind für geringe Flammenhöhen signifikanter, in einer Flammenhöhe von  $HAB = 12$  mm liegen sie für nB0, nB20 und nB40 nah beisammen, wobei die Graphen für nB20 und nB40 fast identisch sind. Bei der Flammenhöhe von 8 mm fällt auf, dass das Tal zwischen dem Nukleationsmodus und dem Koagulationsmodus der Verteilungen weniger ausgeprägt ist je mehr n-Butanol beigemischt wird, was auch ein Zeichen für eine verminderte Rußbildung ist.

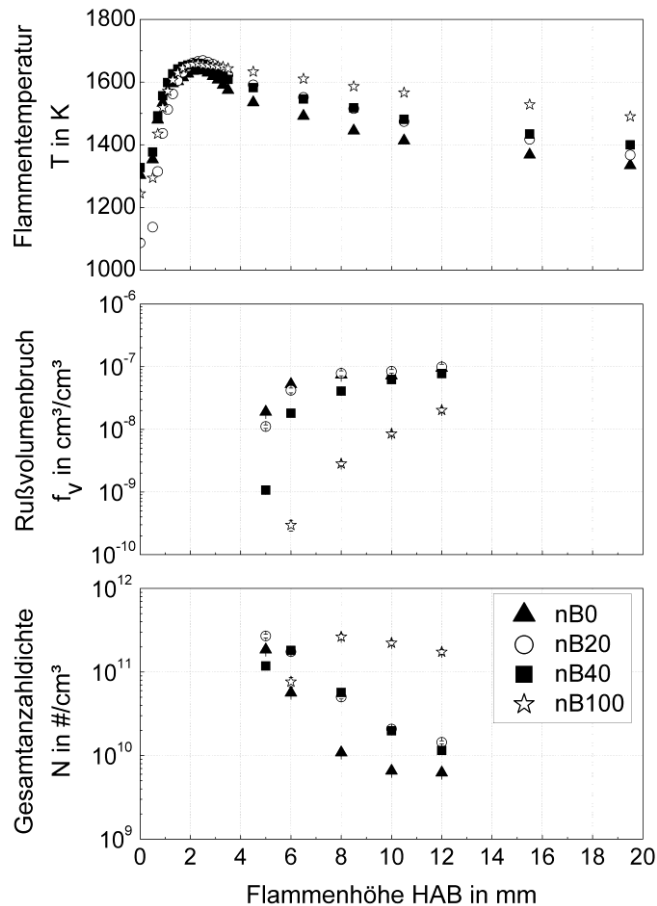


Abbildung 7.32: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Isooktan/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,4$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die Profile der Gesamtanzahldichten der Rußpartikel in Abbildung 7.32 zeigen stetig abfallende Verläufe für die Brennstoffe nB0 und nB20. Für die niedrigste Flammenhöhe von 5 mm liegt der Wert für nB20 leicht über dem für nB0. Dies deutet darauf hin, dass in der Phase der Partikelbildung in der Flamme mit 20 Vol.-% n-Butanol-Beimischung mehr Partikel neu gebildet werden. Für die nB40-Flamme ist der typische Verlauf mit einem Maximum bei  $HAB = 6$  mm und einem Wert von  $1,81 \cdot 10^{11} \text{ \#}/\text{cm}^3$  zu sehen, welcher für eine starke Neubildung von Partikeln in niedrigen Flammenhöhen und anschließende Reduktion der Partikelanzahl aufgrund von Koagulationsprozessen steht. In der reinen n-Butanol-Flamme können in einer Flammenhöhe von 6 mm erstmals repräsentative Rußpartikelgrößenverteilungen gemessen werden. Für eine Höhe von 8 mm wird ein maximaler Wert von  $2,64 \cdot 10^{11} \text{ \#}/\text{cm}^3$  erreicht, welcher über denen der anderen Flammen liegt.

Danach fällt das Profil leicht ab, die Partikelanzahl ist aber auch für  $HAB = 12$  mm circa 15-mal höher als in den anderen untersuchten Flammen. Dies lässt darauf schließen, dass in der nB100-Flamme über die gesamte untersuchte Flammenhöhe sehr viele Partikel neu gebildet werden und Partikelkoagulation eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Betrachtung der axialen Profile des Rußvolumenbruchs zeigt, dass für den untersuchten Bereich der Flamme  $5 \text{ mm} < HAB < 12 \text{ mm}$  der Gradient der Kurve mit zunehmendem n-Butanol-Anteil im Brennstoff größer wird. Für geringe Flammenhöhen sind die Unterschiede in den Rußvolumenbrüchen beim Vergleich von nB0, nB20 und nB40 signifikant. Für eine Flammenhöhe von  $HAB = 12 \text{ mm}$  wird jedoch in diesen drei Flammen ein nahezu identischer Wert im Bereich von  $7,73 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  bis  $9,49 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  erreicht. Der Rußvolumenbruch in der reinen n-Butanol-Flamme beträgt hingegen nur  $2,03 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ .

Wie auch für die Beimischung von Ethanol zum Referenzbrennstoff Isooktan ist zu erkennen, dass der Prozess des Partikelwachstums aufgrund der Beimischung von n-Butanol gehemmt und somit verlangsamt wird. Gründe dafür liegen beispielsweise im Bestehen der C-O-Bindung im Alkohol, sodass dieser Kohlenstoff für die Rußbildung nicht zur Verfügung steht [Westbrook 2006]. Andere Forschergruppen gehen davon aus, dass aufgrund der örtlich erhöhten Sauerstoffkonzentration durch die Hydroxyl-Gruppe im Butanol die verfügbare Radikalkonzentration für Oxidationsreaktionen zunimmt und deshalb global die Rußmenge reduziert wird. [Yao 2010, Chen 2013, Zheng 2015]

Um die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Partikelphase genauer zu analysieren, wurden auch aus den Isooktan/Butanol-Flammen Gasproben entnommen und mittels Gaschromatographie die wichtigsten gasförmigen Spezies im Flammengas detektiert und deren Konzentration bestimmt. Die axialen Profile von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  sind für alle vier Isooktan/n-Butanol-Flammen in Abbildung 7.33 dargestellt. Zusätzlich sind die mittels *Chemkin* berechneten Molanteile der Hauptspezies im Gleichgewicht für die Reinstoffe nB0 und nB100 angegeben.

Der Vergleich der gemessenen Konzentrationen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  für die unterschiedlichen Flammen zeigt, dass die berechneten Tendenzen zu den experimentell ermittelten Trends passen. In großen Flammenhöhen sinkt die Konzentration von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid im Flammengas mit zunehmendem Anteil an n-Butanol im Brennstoff ab. Für Kohlenstoffdioxid ist ein gegenläufiger Trend zu beobachten.

In der Abbildung rechts oben ist zu erkennen, dass in der reinen Isooktan-Flamme für geringe Flammenhöhen die Konzentration von Methan am höchsten und für die reine n-Butanol-Flamme am geringsten ist, ab  $HAB = 6 \text{ mm}$  ist der gegenteilige Trend zu beobachten. Die Maxima der axialen  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Profile liegen für alle vier untersuchten Flammen bei  $HAB = 4 \text{ mm}$ , wobei die Konzentration in der nB20-Flamme am höchsten und für nB100 am geringsten ist. Weiterhin fällt auf, dass der Abfall des Ethin-Profils am schwächsten für die am wenigsten rußende n-Butanol-Flamme ist. Die Profile des Rußvorläufers Benzol zeigen den gleichen Einfluss der n-Butanol-Beimischung wie bereits für die Rußpartikelphase beschrieben. Die Profile für nB0, nB20 und nB40 sind stetig fallend und die Werte in der reinen Isooktan-Flamme sind für geringe Flammenhöhen am höchs-

ten, für die Gemische nB20 und nB40 sehr ähnlich, aber deutlich geringer. Für die reine n-Butanol-Flamme ergibt sich ein sehr flacher Verlauf mit einem Maximum bei  $HAB = 4$  mm. Für  $HAB > 6$  mm nähern sich die Benzol-Profile aller untersuchter Flammen an und die Reihenfolge kehrt sich um.

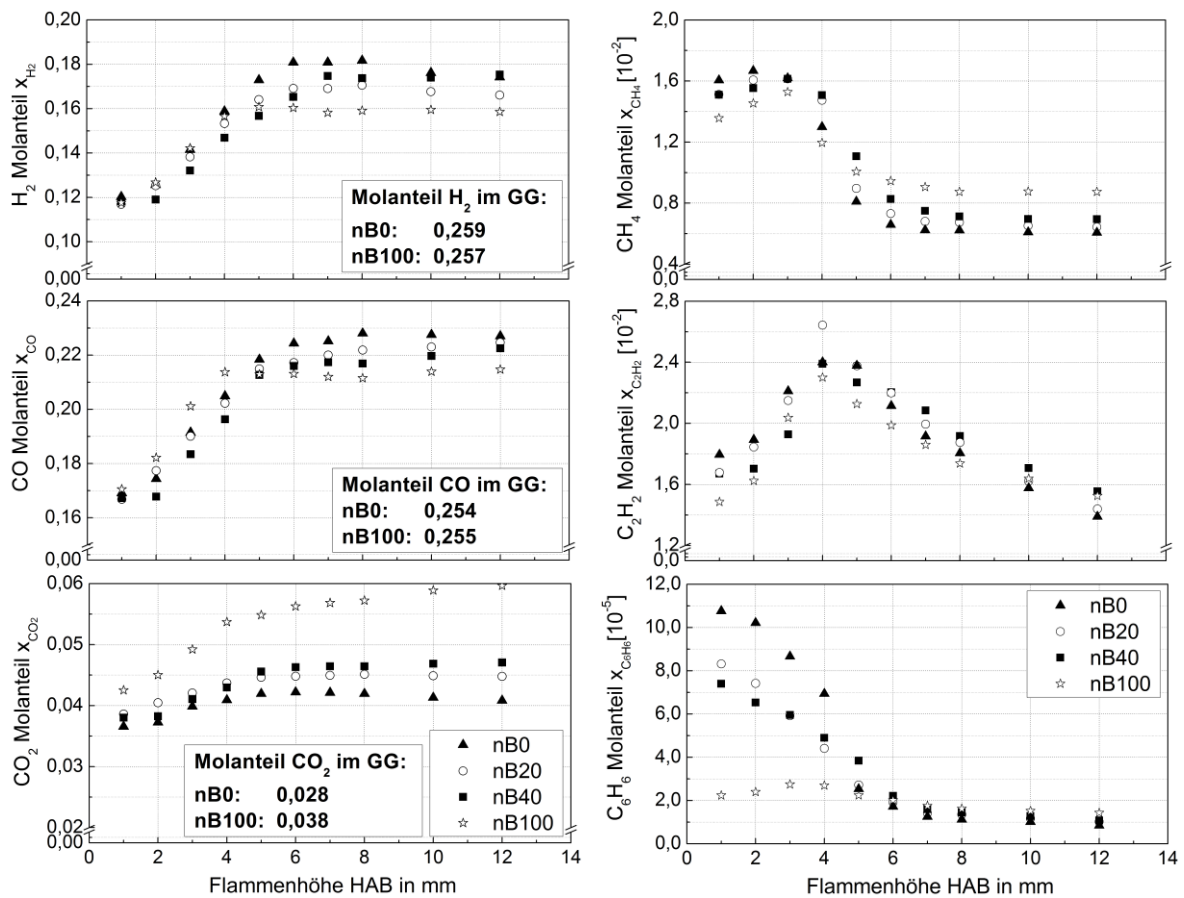
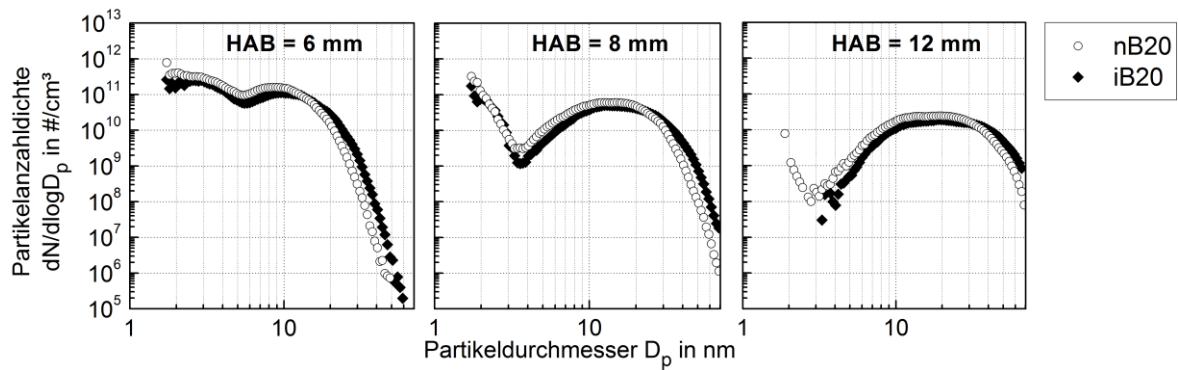
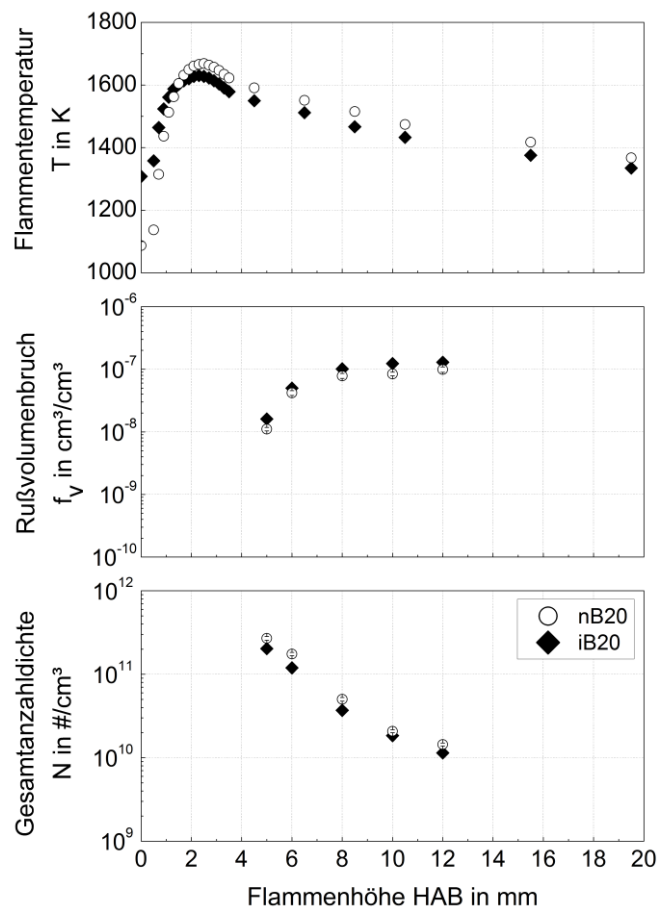


Abbildung 7.33: Flammenspeziesprofile (trocken) in Isooktan/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,4$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Aufgrund dessen, dass die gemessenen Speziesprofile das Zusammenspiel aus Bildung und Verbrauch der jeweiligen Spezies wiedergeben, können anhand der experimentell bestimmten Konzentrationen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Rußbildung gezogen werden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass eine hohe Konzentration von Ethin und Benzol in den niedrigen Flammenhöhen und eine geringe Konzentration dieser Spezies in den Bereichen, in denen Rußbildungs- und Rußwachstumsprozesse schon stark ausgeprägt sind, auf eine größere Rußproduktion hinweisen.

### Vergleich des Einflusses von n-Butanol und iso-Butanol

Um die Unterschiede des Einflusses der beiden Isomere n-Butanol und iso-Butanol zu zeigen, werden in den folgenden Diagrammen die Ergebnisse der nB20- und iB20-Flamme dargestellt. In Abbildung 7.34, Abbildung 7.35 und Abbildung 7.36 sind die Rußergebnisse und in Abbildung 7.37 die Spezieskonzentrationsprofile gezeigt. Die axialen Temperaturprofile der beiden Flammen unterscheiden sich nur geringfügig, die maximalen Flammentemperaturen betragen 1630 K und 1669 K für iB20 bzw. nB20.


 Abbildung 7.34: Rußpartikelgrößenverteilungen in der nB20- und der iB20-Flamme mit  $\phi = 2,4$ 

 Abbildung 7.35: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in der nB20- und der iB20-Flamme mit  $\phi = 2,4$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die Graphen verdeutlichen, dass es nur geringe Unterschiede in dem Rußverhalten der beiden Brennstoffe gibt. Die vergleichende Betrachtung der Rußpartikelgrößenverteilungen weist darauf hin, dass die Rußbildung in der iB20-Flamme stärker ausgeprägt ist. Die mittleren Partikeldurchmesser des logarithmisch normalverteilten zweiten Teils der Verteilung sind um etwa 8% bis 14% größer als für die Flamme mit dem Isooktan/n-Butanol-Gemisch als Brennstoff. Die Erkenntnisse aus dem Vergleich der Rußpartikelgrößenverteilungen spiegeln sich auch in Abbildung 7.35 wieder. Die axialen Profile für



Rußvolumenbruch und Gesamtanzahldichte der beiden untersuchten Flammen verlaufen nahezu parallel und liegen sehr eng beieinander.

In Abbildung 7.36 sind die Rußvolumenbrüche aller untersuchten Flammen mit n-Butanol und iso-Butanol-Beimischung für ein Äquivalenzverhältnis von 2,4 über dem Butanolanteil im flüssigen Brennstoff für die Flammenhöhen 6 mm und 8 mm dargestellt. Die iso-Butanol-Gemische weisen durchgehend eine stärkere Rußbildung als die vergleichbaren n-Butanol-Gemische auf. Allerdings wird der absolute Unterschied im Rußvolumenbruch beim Vergleich der Isomere geringer je mehr Butanol dem Referenzbrennstoff Isooktan beigemischt wird. Aufgrund der logarithmischen Darstellung im Diagramm wird dieser Effekt nicht eindeutig sichtbar, aber für eine 20%-ige Beimischung ergibt sich in einer Flammenhöhe von 6 mm eine Differenz der Rußvolumenbrüche von  $7,19 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , welche für die Reinstoffe nB100 und iB100 nur noch  $2,53 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  beträgt.

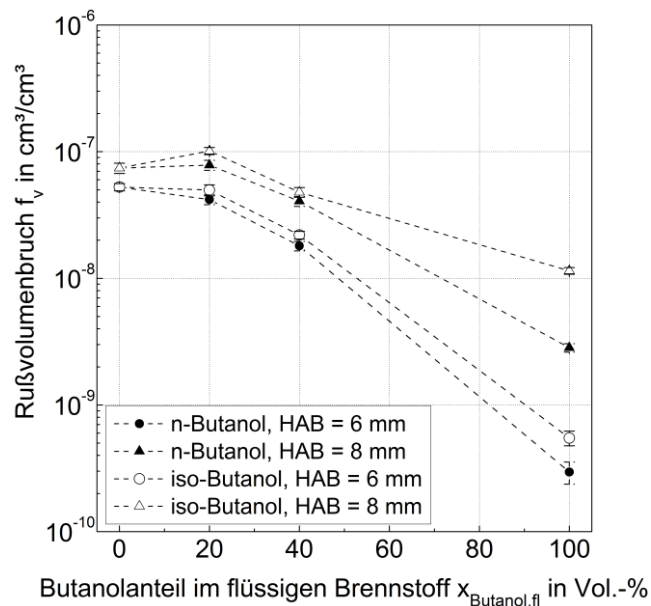


Abbildung 7.36: Rußvolumenbrüche in Isooktan/Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,4$  in Abhängigkeit vom Butanolanteil im flüssigen Brennstoff

Der Vergleich der axialen Speziesprofile in der nB20- und iB20-Flamme in Abbildung 7.37 verstärkt die Erkenntnisse aus der Rußphase. Sowohl qualitativ als auch quantitativ ergeben sich nur geringe Unterschiede in den Verläufen. Eine der wichtigsten Ausnahmen bildet die Benzol-Konzentration in geringen Flammenhöhen  $HAB < 5 \text{ mm}$ , welche für die iB20-Flamme signifikant höher ist. Dies kann einerseits auf die um etwa 40 K höhere Temperatur in der Flammenfront der n-B20-Flamme zurückzuführen sein. Wie bereits beschrieben, nimmt laut den Erkenntnissen von Skjøth-Rasmussen et al. [Skjøth-Rasmussen 20028 und D'Anna et al. [D'Anna 1998] die Benzolbildung oberhalb von 1650 K stark ab. Andererseits ist in iso-Butanol-Flammen ein höherer Anteil von C3- und C4-Verbindungen im Vergleich zu n-Butanol-Flammen zu finden, was zu einer verstärkten Bildung des Benzols führt [Oßwald 2011, Jin 2013].

Die beobachteten Unterschiede im Rußverhalten der Butanolisomere lassen sich mit deren unterschiedlicher chemischer Struktur (siehe Kapitel 2.4.2) erklären. Die Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus den im Kapitel 1.3 beschriebenen Untersuchungen der Reinstoffe n-Butanol und iso-Butanol aus der Fachliteratur [Jin 2013, Oßwald 2011, Camacho 2013, McEnally 2011] und gelten somit auch für die Gemische mit Isooktan.

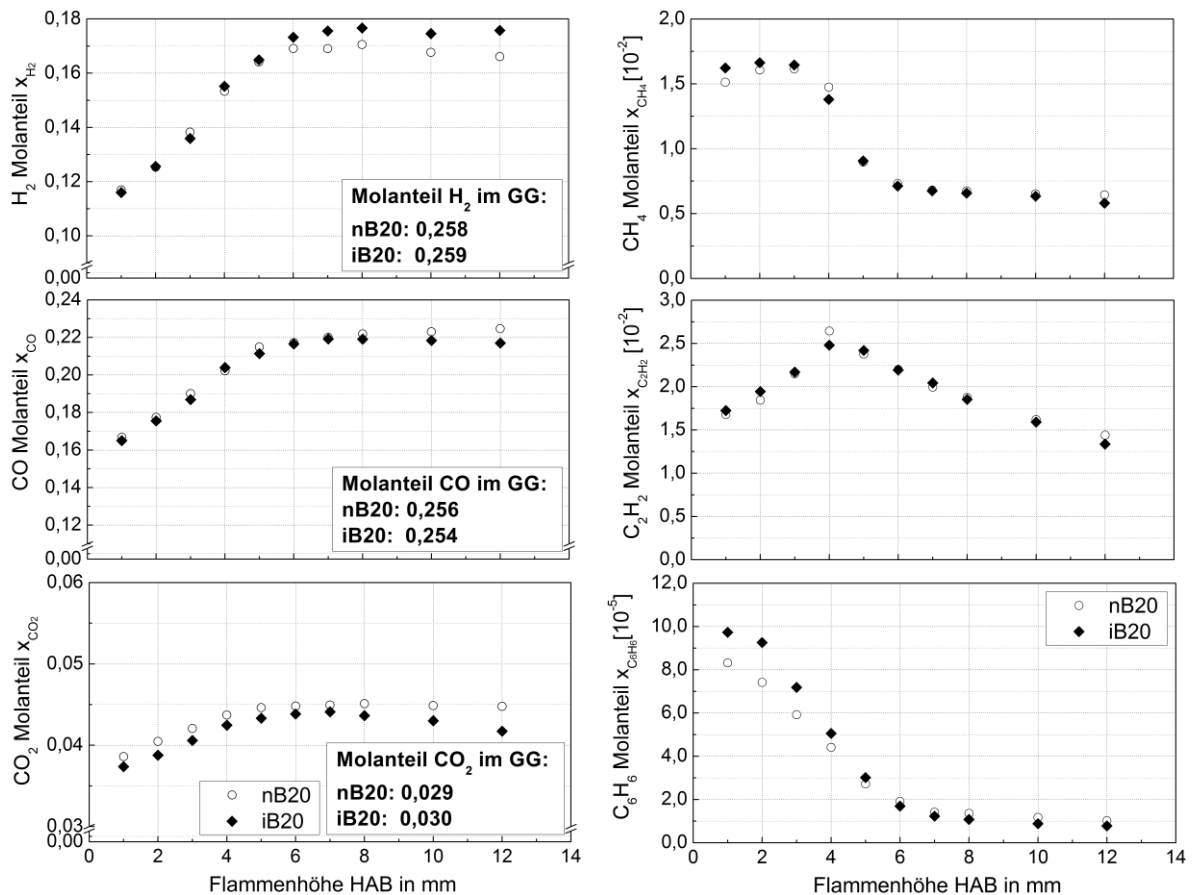


Abbildung 7.37: Flammenspeziesprofile (trocken) in der nB20- und der iB20-Flamme mit  $\phi = 2,4$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

### 7.3 Isooktan/Toluol- bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen

Wie im Kapitel 2.4.2 beschrieben, sind im handelsüblichen Ottokraftstoff Aromaten wie beispielsweise Toluol enthalten, welche einen signifikanten Einfluss auf die Rußbildung haben. Um diesen in den Modellflammen näher zu untersuchen, wurden weitere Experimente in einer Isooktan/Toluol-Flamme mit einem Volumenanteil von Toluol im flüssigen Brennstoff von 10% durchgeführt. Flammentemperaturen, Gasphasenspeziesverteilungen und die charakteristischen Rußgrößen werden im Folgenden für die Isooktan-Referenz-Flamme (T0) und die Flamme mit Toluol-Beimischung (T10) für ein Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,2$  miteinander verglichen.

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich die Beimischung von n-Butanol auf die Rußbildung der Isooktan/Toluol-Flamme auswirkt. Dafür wurde die T10-Flamme als Referenzflamme genutzt und 20 Vol.-% bzw. 40 Vol.-% n-Butanol (flüssig) hinzugegeben.

Die Eigenschaften aller untersuchten Flammen mit Toluol im Brennstoff sind in Tabelle 7.7 gegeben. Oxidatorzusammensetzung, Kaltgasgeschwindigkeit und Vorwärmtemperatur bleiben unverändert, genau wie bei den Untersuchungen der anderen flüssigen Brennstoffe. Alle Flammen wurden außerdem auch für  $\phi = 2,3$  untersucht, um im folgenden Kapitel die Einflüsse von Ethanol, Butanol und Toluol auf die Rußbildung in Isooktan-Flammen bei konstantem Äquivalenzverhältnis vergleichend gegenüberzustellen

Tabelle 7.7: Eigenschaften der untersuchten Isooktan/Toluol- bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen

Brennstoff	$\phi$	C/O- Verhältnis	C/H- Verhältnis	Molanteile des unverbrannten Gemisches $x_i$					$T_{\text{adiabat}}$ in K
				$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{C}_7\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{O}_2$	Ar	
T0	2,2	0,70	0,44	0,0486	-	-	0,2759	0,6755	2028
	2,3	0,74	0,44	0,0507	-	-	0,2753	0,6740	1933
T10	2,2	0,72	0,47	0,0432	0,0073	-	0,2754	0,6741	2051
	2,3	0,75	0,47	0,0451	0,0076	-	0,2747	0,6726	1954
T10nB20	2,2	0,70	0,46	0,0354	0,0060	0,0173	0,2730	0,6683	2046
	2,3	0,73	0,46	0,0369	0,0063	0,0181	0,2722	0,6665	1944
T10nB40	2,2	0,68	0,45	0,0273	0,0046	0,0355	0,2704	0,6622	2037
	2,3	0,71	0,45	0,0284	0,0048	0,0370	0,2696	0,6602	1935

In den folgenden Diagrammen sind die Graphen für die Ergebnisse aus den Messungen in der reinen Isooktan-Flamme (T0), der Flamme mit 10 Vol.-% Toluol-Beimischung (T10) und den beiden Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen (T10nB20 und T10nB40) dargestellt. Zuerst wird auf den reinen Einfluss der Beimischung des Aromaten Toluol zum Referenzbrennstoff Isooktan eingegangen. Die maximalen Flammentemperaturen bei einer Flammenhöhe von  $HAB = 2,3$  mm betragen für T0 1765 K und für T10 1779 K.

In Abbildung 7.38 sind die Rußpartikelgrößenverteilungen der untersuchten Flammen dargestellt. Sowohl für die T0- also auch für die T10-Flamme liegen für alle dargestellten Flammenhöhen bimodale Verteilungen vor, wobei die Verteilung für T10 bei  $HAB = 6$  mm im Gegensatz zur T0-Flamme bereits stark ausgebildet ist. Die maximalen Partikeldurchmesser betragen für T0 7,6 nm und für T10 bereits 19,0 nm. Wie erwartet, ist deutlich zu erkennen, dass die Toluol-Beimischung zu einem signifikanten Anstieg der gebildeten Rußmenge führt. Alle Verteilungen von T10 sind im Vergleich zu T0 zu größeren Partikeldurchmessern verschoben. Dieser Trend ist auch in den axialen Profilen des Rußvolumenbruchs und der Gesamtanzahldichte in Abbildung 7.39 wieder zu finden. Während in der T0-Flamme die Partikelanzahl auf ein Maximum von  $4,57 \cdot 10^{10} \text{ \#/cm}^3$  bei  $HAB = 6$  mm ansteigt und dann aufgrund von Koagulationsprozessen abfällt, sinkt die Anzahl der Rußpartikel in der T10-Flamme kontinuierlich und ist für eine Flammenhöhe von  $HAB = 12$  mm mit einem Wert von  $2,70 \cdot 10^{10} \text{ \#/cm}^3$  identisch mit dem Wert für die T0-Flamme. Das Profil des Rußvolumenbruchs der T10-Flamme liegt über dem der T0-Flamme. Für eine Flammenhöhe von 12 mm beträgt der Rußvolumenbruch  $3,53 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  für T0 und  $8,34 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  für T10.

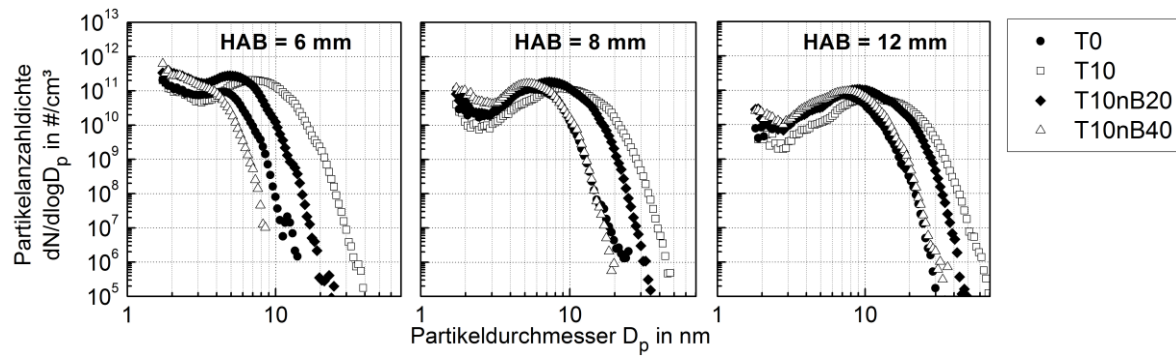


Abbildung 7.38: Rußpartikelgrößenverteilungen in Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,2$

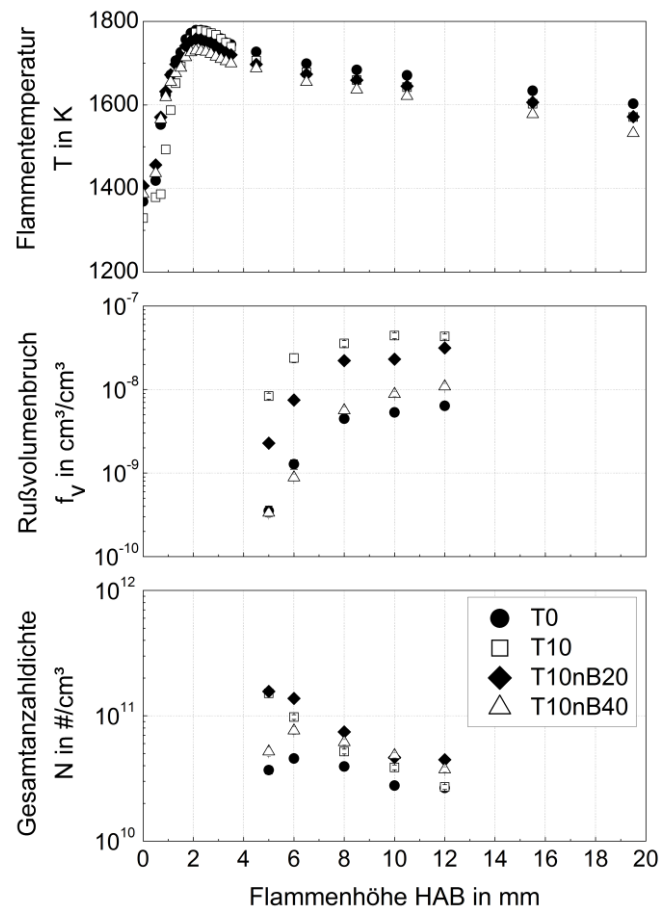


Abbildung 7.39: Strahlungskorrigierte axiale Flammentemperaturprofile (oben), Rußvolumenbrüche (Mitte) und Gesamtanzahldichten (unten) in Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,2$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die Ergebnisse der Flammengasanalyse sind in Abbildung 7.40 für die Hauptspezies  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  und die Kohlenwasserstoffe  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  und  $C_6H_6$  gezeigt. Der experimentell bestimmte Einfluss des Toluols auf die Konzentrationen von  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  im trockenen Flammengas wird durch die Gleichgewichtsberechnungen bestätigt. Die Konzentration von Wasserstoff ist in der Isooktan-Referenzflamme höher im Vergleich zur T10-Flamme. Durch die Zugabe von Toluol steigt das C/H-Verhältnis im Brennstoff, dem-

zufolge ist weniger Wasserstoff im Gemisch gebunden, welcher von der Kohlenstoffkette abgespalten werden kann. Das Methan-Profil der T0-Flamme liegt für alle Flammenhöhen über dem der T10-Flamme. Methan wird vorrangig durch die Pyrolyse des Isooktans gebildet und somit ist dessen Konzentration in der reinen Isooktan-Flamme höher. Beim Vergleich der axialen  $C_2H_2$ -Profile ist festzustellen, dass in der T0-Flamme leicht mehr Ethin vorhanden ist. Dies kann damit begründet werden, dass bei der unterstöchiometrischen Isooktan-Verbrennung viel Ethin gebildet wird, wohingegen Ethin nur zu einem sehr geringen Teil aus Toluol entstehen kann. Der Molanteil des Benzols in der T10-Flamme ist deutlich höher als in der reinen Isooktan-Flamme. Der Aromat zerfällt bei der Pyrolyse zu Benzyl-Radikalen und in geringen Anteilen zu Benzol, wodurch die Konzentration im Flammengas steigt. Die Zunahme der Benzolkonzentration bei Toluol-Beimischung wird durch die Untersuchungen von Choi et al. [Choi 2011] bestätigt. Eine weitere Ursache für die erhöhte Rußbildung sind die im Kapitel 2.4.2 beschriebenen Synergieeffekte zwischen Isooktan und Toluol [Choi 2011, Raj 2012].

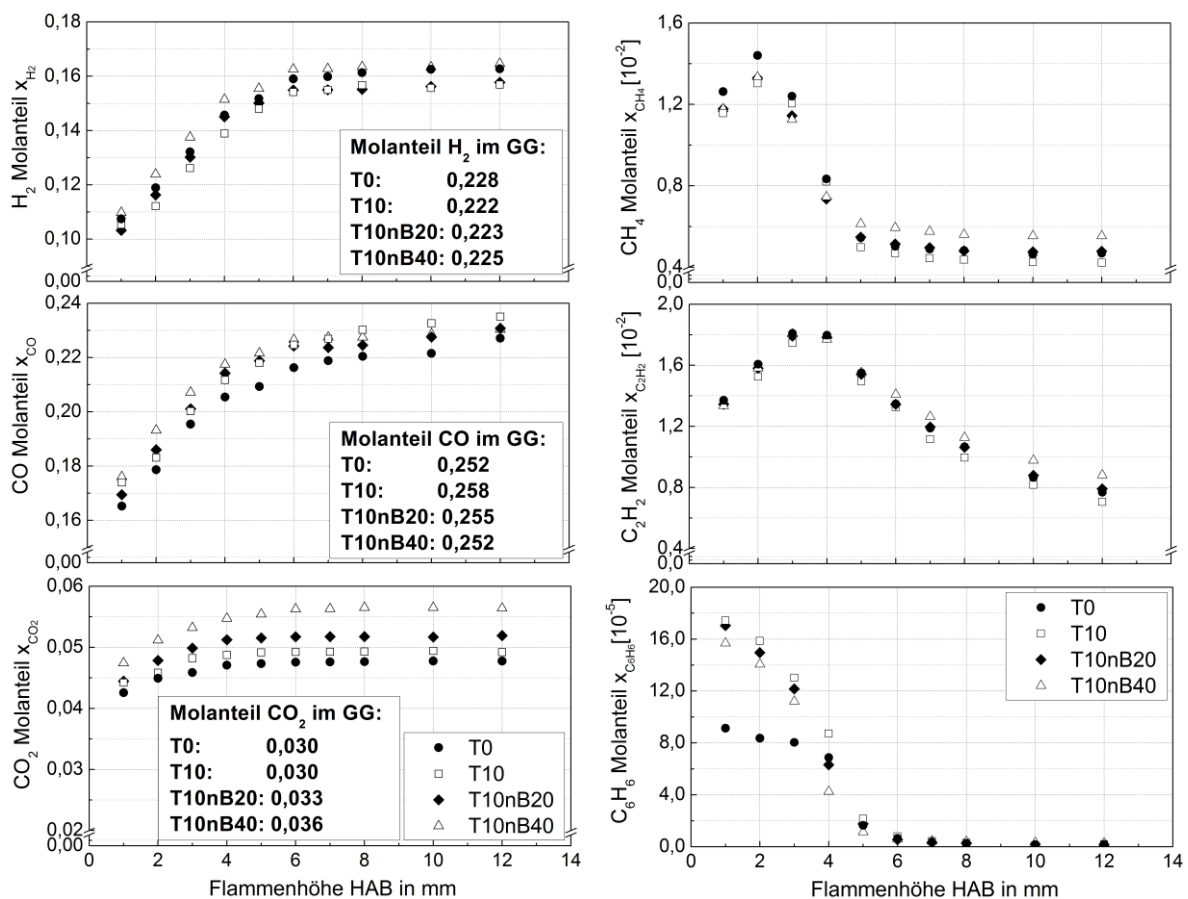


Abbildung 7.40: Flammenspeziesprofile (trocken) in Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,2$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Nachdem gezeigt wurde, dass die Beimischung des Aromaten Toluol zur Isooktan-Flamme eine Verstärkung der Rußbildung zur Folge hat, soll im Anschluss daran der Einfluss der n-Butanol-Beimischung zu dem Isooktan/Toluol-Gemisch untersucht werden. Im Vergleich zur T10-Flamme ist ein deutlicher Einfluss des n-Butanols in den Rußpartikel-

größenverteilungen in Abbildung 7.38 erkennbar. Der mittlere Partikeldurchmesser des Koagulationsmodus der Verteilungen beträgt in einer Flammenhöhe von 8 mm 9,02 nm für T10, 7,14 nm für T10nB20 und 5,41 nm für T10nB40. Die Verteilungen sind somit zu kleineren Partikeldurchmessern verschoben je mehr Butanol beigemischt wird. Für eine Flammenhöhe von  $HAB = 6$  mm wird die bimodale Verteilung in der T10-Flamme zu einer unimodalen Verteilung, wenn 40 Vol.-% n-Butanol beigemischt werden. Für die Flammenhöhen 8 mm und 12 mm sind die Verteilungen für T10nB40 und die reine Isooktan-Flamme T0 fast identisch. Das bedeutet, dass die Erhöhung der Rußmenge aufgrund der Toluol-Beimischung durch die Beimischung des Alkohols nahezu aufgehoben wird. Die Rußpartikelgrößenverteilungen für die Flamme mit dem Brennstoff T10nB20 liegen für alle Flammenhöhen zwischen denen von T10 und T0.

In Abbildung 7.39 ist anhand der axialen Profile der Gesamtanzahldichten zu erkennen, dass in der reinen Isooktan-Flamme die geringste Anzahl an Rußpartikeln zu verzeichnen ist. Durch die Beimischung von 20 Vol.-% n-Butanol zur T10-Flamme steigt die Gesamtanzahldichte für den betrachteten Bereich der Flamme leicht an. Werden allerdings 40 Vol.-% n-Butanol zum Brennstoff beigemischt sinkt die Partikelanzahl ab und das Profil bildet ein Maximum bei  $HAB = 6$  mm aus. Der Vergleich der Verläufe des Rußvolumenbruchs für die T0- und die T10nB40-Flamme zeigt, dass der Rußvolumenbruch der T10nB40-Flamme in den geringen Flammenhöhe  $HAB < 7$  mm sogar unter dem der Isooktan-Flamme liegt. Die Verläufe der Speziesprofile in Abbildung 7.40 bestätigen die Erkenntnis, dass die Rußbildung aufgrund der Beimischung des n-Butanols in der T10-Flamme genauso verringert wird wie in der reinen Isooktan-Flamme.

#### 7.4 Zusammenfassende Bewertung des Einflusses biogener Kraftstoffe

Im Folgenden werden die Einflüsse der zur Isooktan-Referenzflamme beigemischten Komponenten Ethanol, n-Butanol und Toluol auf die Rußbildung in den Flammen in verschiedenen Flammenhöhen im Bereich von  $HAB = 5$  mm bis  $HAB = 12$  mm zusammenfassend dargestellt. Für den besseren Vergleich stammen alle Ergebnisse aus den Untersuchungen der Flammen mit einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,3$ . In Abbildung 7.41, Abbildung 7.42 und Abbildung 7.43 sind die Gesamtanzahldichten und Rußvolumenbrüche der untersuchten Isooktan/Ethanol-, Isooktan/n-Butanol, Isooktan/Toluol- und Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen in Abhängigkeit der Flammenhöhe gezeigt. Im Allgemeinen wird deutlich, dass die axialen Verläufe der Gesamtanzahldichten sich mit zunehmendem Anteil an Ethanol, bzw. n-Butanol im Brennstoffgemisch zu höheren Flammenhöhen hin verschieben, wobei das Maximum der Partikelanzahl sich beispielsweise von  $HAB = 6$  mm bei E40 zu  $HAB = 8$  mm bei E65 bewegt. Dies belegt, dass die Partikelbildung später in der Flamme einsetzt. In der E85- und der E100-Flamme konnten erst ab einer Flammenhöhe von 8 mm bzw. 10 mm repräsentative Rußpartikelgrößenverteilungen gemessen werden. Ab diesen Flammenhöhen ist für beide Flammen ein starker Anstieg der Gesamtanzahldichte aufgrund der Partikelneubildung zu verzeichnen. Eine Verminderung der Partikelanzahl aufgrund von Koagulationsprozessen wurde für den Bereich bis

zu einer Flammenhöhe von 12 mm nicht beobachtet. Für die Isooktan/Butanol-Flammen gelten dieselben Tendenzen.

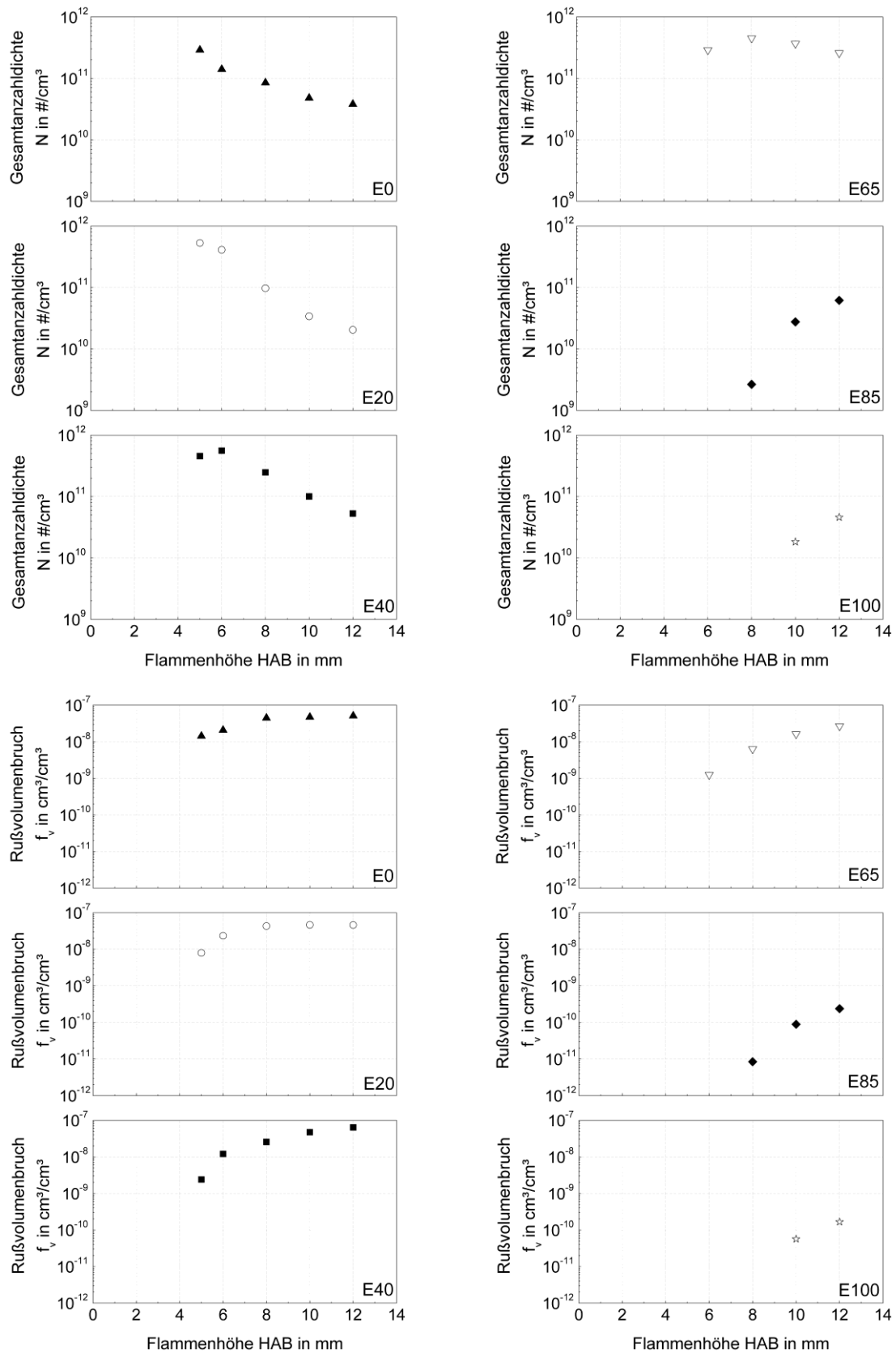


Abbildung 7.41: Gesamtanzahldichten (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) aller untersuchten Isooktan/Ethanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Für die Rußvolumenbrüche gilt, dass diese mit steigendem Anteil der biogenen Kraftstoffe sinken und der Anstieg der axialen Verläufe in den untersuchten Flammen wird steiler je mehr Ethanol, bzw. Butanol beigemischt wird.

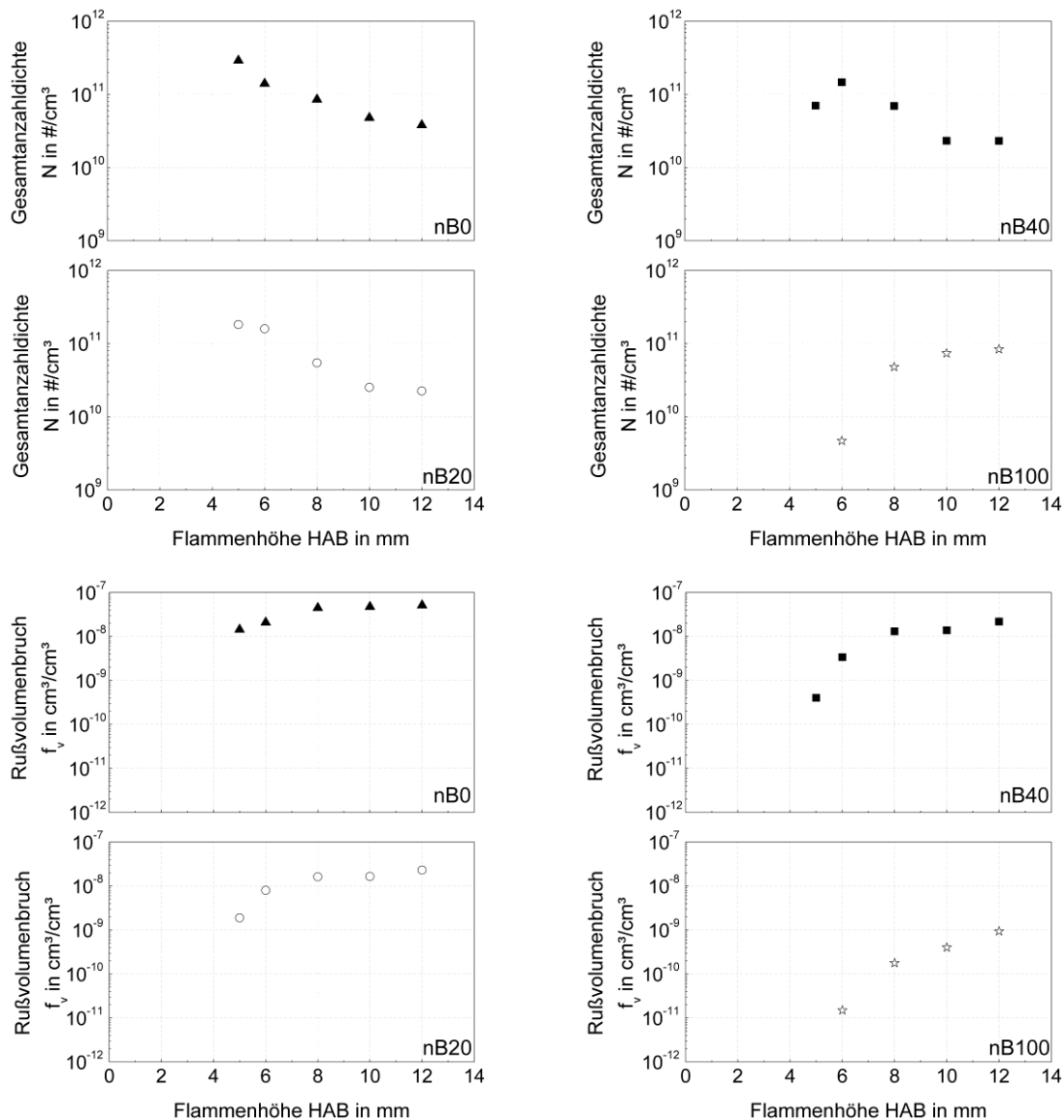


Abbildung 7.42: Gesamtanzahldichten (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) aller untersuchten Isooktan/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Die Diagramme in Abbildung 7.43 deuten auf den ersten Blick daraufhin, dass die Beimischung von Toluol oder von einem Gemisch aus Toluol und n-Butanol zum Referenzbrennstoff Isooktan die Gesamtanzahldichten der Rußpartikel in den Flammen nicht signifikant verändern. Der Rußvolumenbruch hingegen steigt, wenn der Aromat Toluol beigemischt wird und nimmt ab, wenn zusätzlich noch n-Butanol zum Brennstoffgemisch hinzukommt.



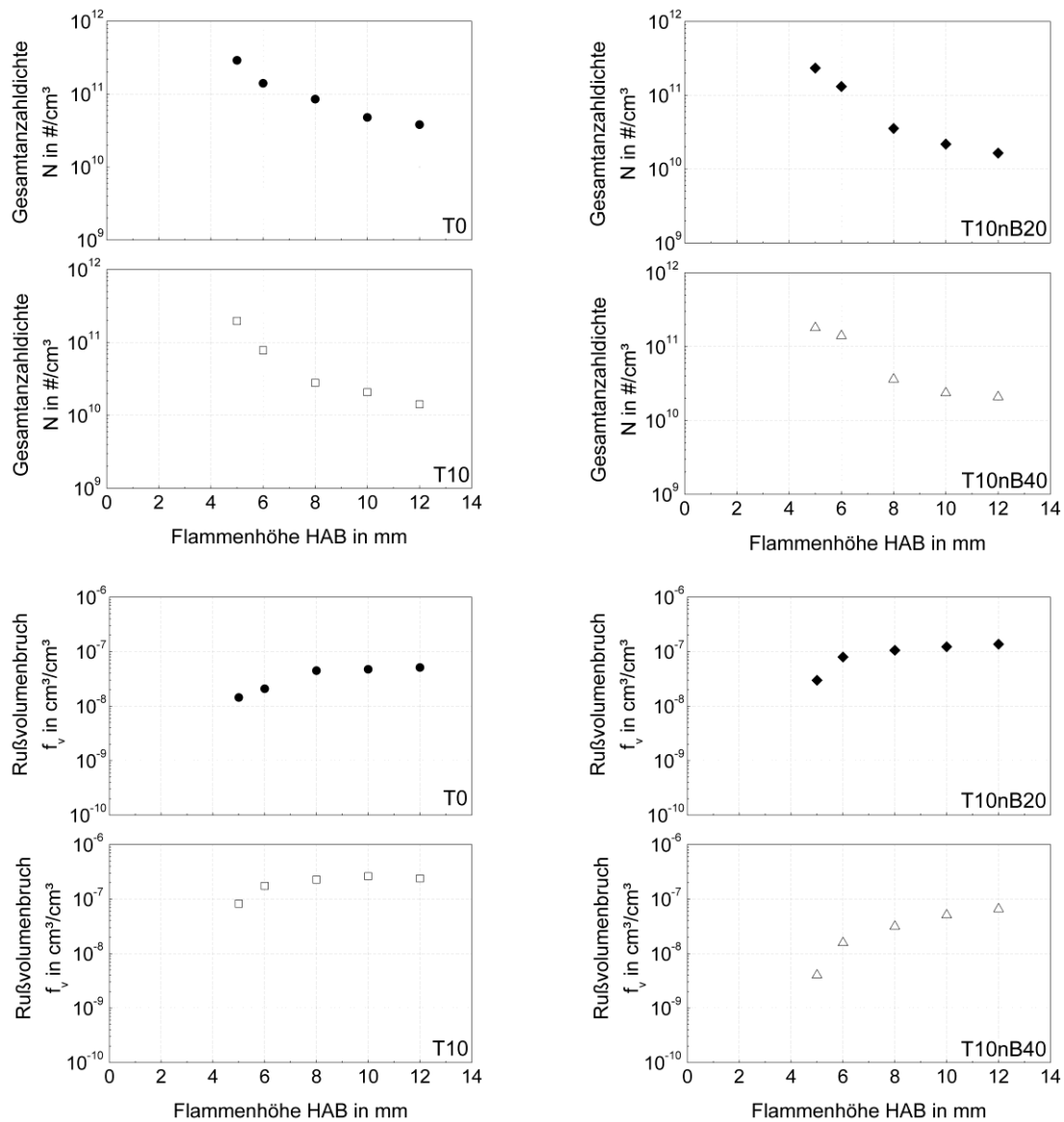


Abbildung 7.43: Gesamtanzahldichten (oben) und Rußvolumenbrüche (unten) aller untersuchten Isooktan/Toluol-Flammen bzw. Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit von der Flammenhöhe

Um den Einfluss der beigemischten Komponenten auf den Rußvolumenbruch noch eindeutiger darzustellen, sind in Abbildung 7.44 die Rußvolumenbrüche in Abhängigkeit vom Anteil der jeweiligen Komponente für die vier verschiedenen Flammenhöhen  $HAB = 5 \text{ mm} / 6 \text{ mm} / 8 \text{ mm} / 10 \text{ mm}$  gezeigt. Die Punkte für die reine Isooktan-Flamme sind in den Diagrammen blau markiert. Zusätzlich dazu sind die prozentualen Änderungen des Rußvolumenbruchs und der Gesamtanzahldichte aller untersuchten Flammen mit einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2,3$  im Vergleich zur Isooktan-Referenzflamme in einer Flammenhöhe von  $HAB = 10 \text{ mm}$  in Abbildung 7.45, bzw. Abbildung 7.46 im Überblick dargestellt.

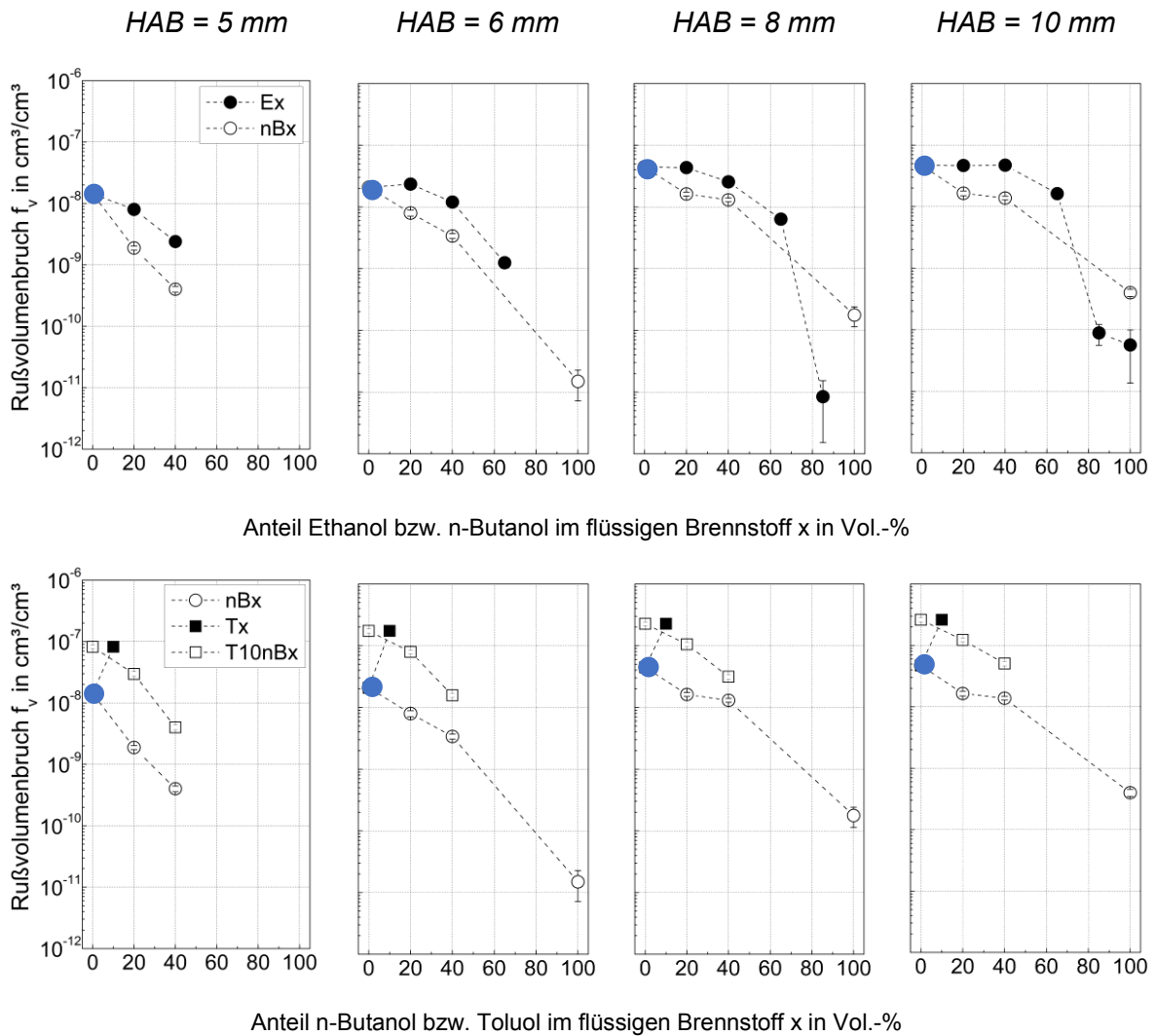


Abbildung 7.44: Vergleich der Rußvolumenbrüche in Isooktan/Ethanol- und Isooktan/n-Butanol-Flammen (oben) und Isooktan/n-Butanol-, Isooktan/Toluol- und Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen (unten) mit  $\phi = 2,3$  in Abhängigkeit vom jeweiligen Anteil der beigemischten Komponente im flüssigen Brennstoff (blau markiert: Isooktan-Referenzflamme)

Im oberen Teil der Abbildung 7.44 werden die Einflüsse von Ethanol und n-Butanol auf die Rußmenge der Isooktan-Flamme miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass eine Minimierung des gebildeten Rußes auftritt, wenn ein Alkanol zum Brennstoff Isooktan hinzugefügt wird. Dabei ist die Reduktion stärker ausgeprägt je mehr Ethanol bzw. n-Butanol im Brennstoff enthalten ist. Der Trend für die Isooktan/Ethanol-Flammen zeigt, dass sich der Rußvolumenbruch bis zum E40 nur in den geringen Flammenhöhen verringert. Für eine Flammenhöhe von  $HAB = 10\text{ mm}$  liegen die Unterschiede in den gemessenen Rußvolumenbrüchen für E0, E20 und E40 innerhalb des Bereichs der Messgenauigkeiten. Für die Brennstoffe E65, E85 und E100 ist der chemisch hemmende Einfluss im Vergleich zur reinen Isooktan-Flamme allerdings für alle Flammenhöhen signifikant. Bei der Beimischung von n-Butanol zur Referenzflamme hingegen findet die Senkung des Rußvolumenbruchs auch für geringe Anteile des Alkanols im flüssigen Brennstoff für alle Flammenhöhen statt.

Der Vergleich des Einflusses von Ethanol und n-Butanol auf die Rußbildung in der Isooktan-Flamme zeigt, dass dieser für geringe Anteile der beigemischten Komponente (E20, E40 und E65) schwächer für die Isooktan/Ethanol-Flammen ausgebildet ist. Für die höheren Anteile (E85) und die reine Ethanol-Flamme (E100) kann beobachtet werden, dass die Senkung des Rußvolumenbruchs in den Flammen mit Ethanol und n-Butanol annähernd gleich ist. In der reinen Ethanol-Flamme wird der Rußvolumenbruch im Vergleich zur Isooktan-Referenzflamme um 99,9% gesenkt, in der reinen n-Butanol-Flamme um 99,2%.

Der Einfluss der Beimischung von 10 Vol.-% Toluol (flüssig) zum Referenzbrennstoff Isooktan auf die Rußbildung in der Flamme ist in Abbildung 7.44 in der unteren Serie von Diagrammen dargestellt. In allen Flammenhöhen kommt es zum starken Anstieg des Rußvolumenbruchs aufgrund der Toluol-Beimischung. Für eine Flammenhöhe von  $HAB = 10$  mm steigt der Wert um das 4,6-fache im Vergleich zur Isooktan-Referenzflamme an. Wird nun zu der Isooktan/Toluol-Flamme n-Butanol beigemischt, wird der Rußvolumenbruch in allen Flammenhöhen signifikant reduziert. Für die T10nB40-Flamme ergibt sich mit einem Wert von  $5,07 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  im Vergleich zur T10-Flamme für eine Flammenhöhe von 10 mm eine Verminderung der Rußmenge um 80,65%. Für die Flammenhöhen 5 mm, 6 mm und 8 mm liegen die Rußvolumenbrüche der T10-Flamme mit einer 40%-igen n-Butanol-Beimischung unter denen der reinen Isooktan-Flamme. Das bedeutet, dass der negative Effekt der Steigerung des Rußvolumenbruchs aufgrund der Beimischung des Aromaten durch den positiven Effekt der Minderung durch das Alkanol ausgeglichen wird. Für eine Flammenhöhe von  $HAB = 10$  mm weichen die Rußvolumenbrüche der T0- und der T10nB40-Flamme nur um circa 7,6% voneinander ab.

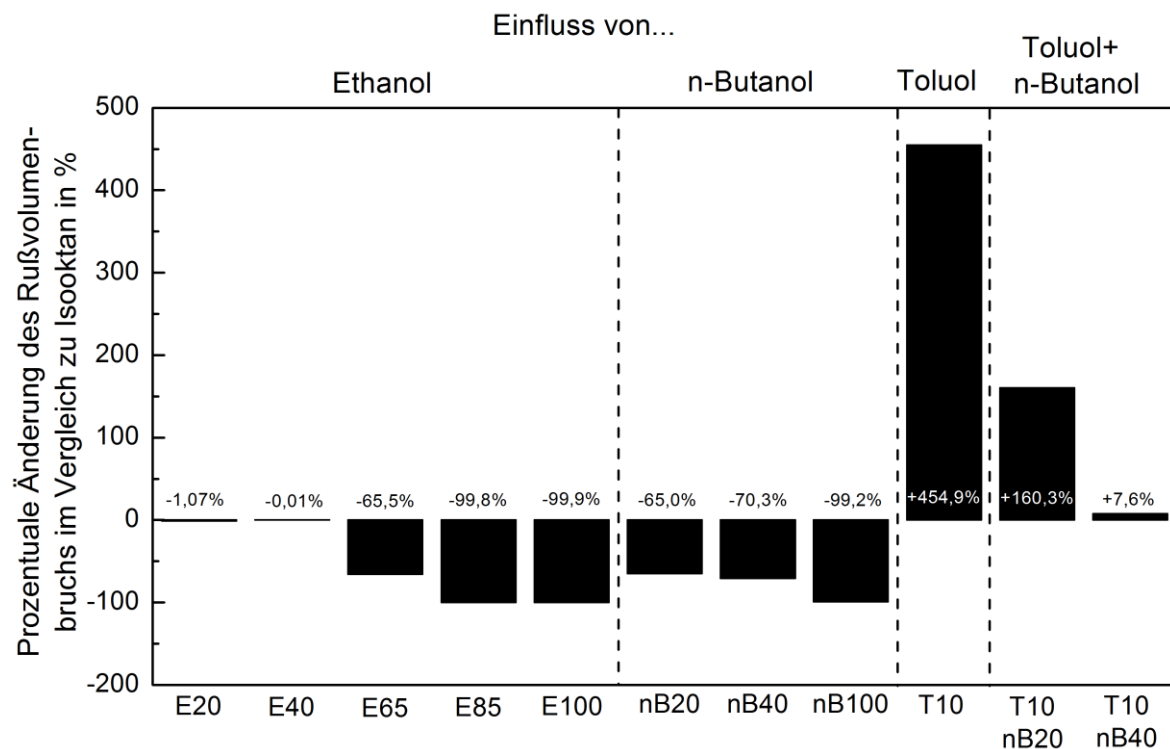


Abbildung 7.45: Prozentuale Änderung des Rußvolumenbruchs aller untersuchten Flammen mit  $\phi = 2,3$  im Vergleich zur Isooktan-Flamme (Referenzflamme) für  $HAB = 10$  mm

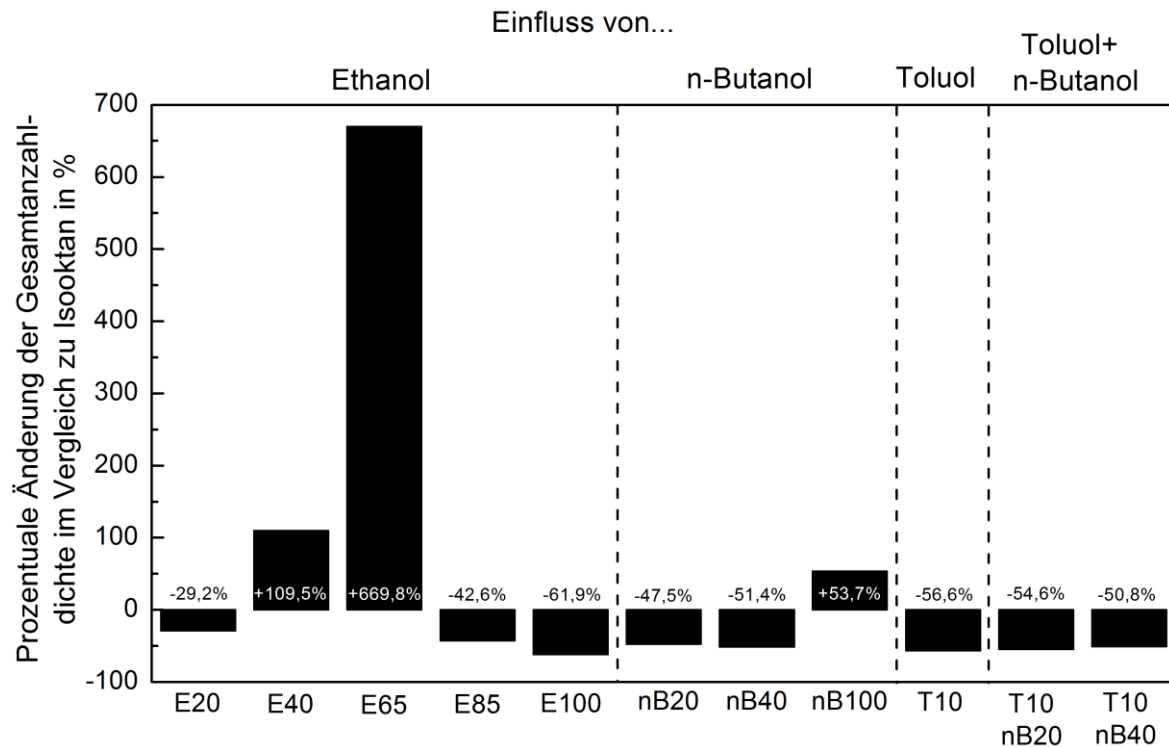


Abbildung 7.46: Prozentuale Änderung der Gesamtanzahldichte aller untersuchten Flammen mit  $\phi = 2,3$  im Vergleich zur Isooktan-Flamme (Referenzflamme) für  $HAB = 10$  mm

Die prozentualen Änderungen der Gesamtanzahldichte aller untersuchten Flammen mit konstantem Äquivalenzverhältnis im Vergleich zur Isooktan-Referenzflamme in Abbildung 7.46 zeigen, dass sich für einige Gemische mit biogenem Anteil eine signifikante Steigerung der Rußpartikelanzahl ergibt. Die Gesamtanzahldichte wächst um ca. 110% für die E40-Flamme und sogar um ca. 670% für die E65-Flamme. Erst bei einer Ethanolbeimischung von 85 Vol.-% ergibt sich eine Verminderung der Gesamtanzahldichte im Vergleich zur Referenzflamme. Der Vergleich der Gesamtanzahldichten in der Abbildung wurde bei einer konstanten Flammenhöhe von  $HAB = 10$  mm durchgeführt. Je nachdem wie weit Partikelbildungs- und Partikelwachstumsprozesse in der jeweiligen Flamme fortgeschritten sind, enthält das Flammengas an diesem Ort, bzw. zu diesem Zeitpunkt sehr viele kleine Primärpartikel oder insgesamt weniger Partikel aufgrund von beispielsweise Koagulation. Grund dafür ist die chemische Hemmung und somit Verzögerung des Partikelwachstumsprozesses verursacht durch die Beimischung der oxygenierten Stoffe Ethanol, bzw. Butanol zum Brennstoffgemisch.

Die Gesamtanzahldichte in der Flamme sinkt um ca. 57% im Vergleich zur Referenzflamme, wenn dem Brennstoff 10 Vol.-% Toluol beigemischt werden. Dieser Effekt ist damit zu begründen, dass Koagulationsprozesse verstärkt stattfinden und somit die Partikelanzahl sinkt, der Rußvolumenbruch aber steigt, wie bereits beschrieben. Die Beimischung von n-Butanol zum Isooktan/Toluol-Gemisch hat hingegen keinen markanten Einfluss auf die Anzahl der Rußpartikel in den Flammen in einer Höhe von 10 mm.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von biogenen Kraftstoffen auf die Rußbildung in Modellflammen. Die durchgeführten Untersuchungen fanden im Rahmen des Forschungsprojektes „BiOtto - Bildung von Rußpartikeln und katalytische Filterregeneration bei der motorischen Nutzung von Ottokraftstoffen aus Biomasse“ statt, dessen Gesamtziel es war, ein grundsätzliches Verständnis für die Potenziale und Grenzen von zukünftigen Bioethanol- und Butanol-Kraftstoffmischungen in Bezug auf Rußemissionen bei der Benzindirekteinspritzung zu entwickeln. In diesem Kontext wurden Flammenstruktur und Rußbildungsprozess bei der Anwendung flüssiger Brennstoffe mit biogenem Anteil in unterschiedlichen volumetrischen Zusammensetzungen in laminaren, vorgemischten Modellflammen eines Flachflammenbrenners grundlegend charakterisiert. Der primäre Schwerpunkt lag darin experimentelle Referenzdaten ohne den Einfluss von komplexen Wechselwirkungen hervorgerufen durch den motorischen Betrieb zu erheben. Die Ergebnisse der Arbeit leisten somit einen wertvollen Beitrag für das grundlegende Verständnis zur motorischen Verbrennung bei entkoppelten chemischen und physikalischen Effekten (siehe [Storch 2017]). Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen wurden außerdem genutzt, um neu entwickelte numerische Rußmodelle zu validieren und weiter zu entwickeln. Die wichtigsten Schritte zur Generierung von reproduzierbaren Messdaten unter definierten Randbedingungen und die Hauptideen der Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst.

Für die Untersuchungen wurde ein McKenna-Brenner genutzt, mit welchem der Partikelbildungsprozess bei unterstöchiometrischer Verbrennung in eindimensionalen, stationären, atmosphärischen, laminaren, vorgemischten Flammen isoliert betrachtet werden konnte. Die Flachflammegeometrie ist für die Modellvalidierung bestens geeignet, da im zentralen Bereich des Brenners von einer nahezu eindimensionalen Flamme ausgegangen werden kann. Es wurde ein Versuchsstand aufgebaut, in welchen der Flachflammenbrenner gemeinsam mit der entsprechenden Medienbereitstellung, -konditionierung, weiterer notwendiger Peripherie und den Messtechniken mit den entsprechenden Probenahmesystemen integriert wurde. Um den experimentellen Aufbau und die Untersuchungsmethoden zu erproben, wurden Versuche mit gasförmigen Referenzbrennstoffen, wie Ethen, durchgeführt. Das war vorteilhaft, da einerseits die Rußbildungsmechanismen der vergleichsweise einfach aufgebauten gasförmigen Brennstoffe nicht so komplex sind wie die von flüssigen Brennstoffen und andererseits bereits Literaturdaten für experimentelle Ergebnisse zu Rußuntersuchungen für gasförmige Brennstoffe vorlagen, mit denen die eigenen Ergebnisse verglichen werden konnten. Somit wurden die experimentellen Methoden im Rahmen der Untersuchungen zur Rußbildung bei der Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen erprobt und im Anschluss nach einigen Anpassungen für den Betrieb mit flüssigen Brennstoffen genutzt. Die experimentellen Studien umfassten neben der Messung von Flammentemperaturen mittels Thermoelement, den Verbrennungsradi- kalen  $\text{OH}^*$  und  $\text{CH}^*$  mittels Chemilumineszenzverfahren und wichtigen Flammengasspezies (Hauptspezies, gasförmige Rußvorläufer) mittels Gaschromatograph, die Untersu-

chung des Rußes mittels zwei unterschiedlicher moderner Messmethoden. Einerseits wurden Rußpartikelgrößenverteilungen in verschiedenen Höhen der Modellflammen mittels eines Scanning Mobility Particle Sizers in-situ gemessen und andererseits wurden Rußproben aus den Flammen entnommen, um mittels eines Transmissionselektronenmikroskops die Morphologie und auch die Größenverteilung der Partikel zu bestimmen. Die dafür notwendigen, geeigneten Systeme zur Entnahme und Aufbereitung der Gas- bzw. Rußproben wurden konzipiert, aufgebaut und erprobt und deren Einfluss auf die Messergebnisse evaluiert.

Die experimentellen Untersuchungen in den Ethen-Referenzflammen haben gezeigt, dass die Entwicklung der Rußpartikelgrößenverteilungen von der Bildung erster Primärpartikel bis hin zum Rußwachstum sowohl in schwach als auch in stark rußenden Flammen erfasst werden konnten. Die aus der Literatur bekannte Ausbildung bimodaler Rußpartikelgrößenverteilungen und der Einfluss von wichtigen Verbrennungsparametern, wie beispielsweise dem Äquivalenzverhältnis, auf die Rußbildung in Kohlenwasserstoff-Flammen konnten anhand der eigenen Ergebnisse bestätigt werden. Des Weiteren stützen die gemessenen axialen Profile der Flammentemperaturen und Flammenspezieskonzentrationen die Erkenntnisse aus der Rußphasenmessung. Die Funktionsfähigkeit und die Eignung der gewählten experimentellen Methoden wurden somit bestätigt. Der Vergleich der Messdaten mit den Ergebnissen aus den eigenen numerischen Berechnungen ergab sehr gute qualitative und gute quantitative Übereinstimmungen.

Der Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung in den Ethen-Referenzflammen wurde in zwei Versuchsreihen untersucht, wobei jeweils einer der beiden Verbrennungsparameter Äquivalenzverhältnis und C/O-Verhältnis im Eduktgemisch konstant gehalten wurde. Es konnte festgestellt werden, dass die Rußbildung durch die Ethanol-Beimischung stark vermindert wird. Die Rußpartikelgrößenverteilungen verschieben sich zu kleineren Partikeldurchmessern und bei hohen Ethanol-Anteilen im Brennstoff wandeln sich die bimodalen in unimodale Verteilungen. Aufgrund der geringeren Konzentrationen der wichtigsten gasförmigen Rußvorläufer Ethin, Benzol und Pyren im Flammengas bei Ethanol-Beimischung ist das Oberflächenwachstum der Rußpartikel stark gehemmt. Außerdem sinkt die Anzahl der HACA-Reaktionsplätze an der Rußoberfläche, d. h. die Kinetik des Rußentstehungsprozesses wird gehemmt. Der Einsatz des oxygenierten Brennstoffs Ethanol bewirkt demzufolge eine deutliche Abnahme der entstandenen Rußmenge. Die Anzahl der Partikel, vor allem der sehr kleinen, bleibt jedoch nahezu unverändert. Anhand der eigenen Messergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Rußbildung durch die Anwesenheit des Heteroatoms O verlangsamt wird. Die Erkenntnisse aus der Fachliteratur konnten somit bestätigt werden.

Die Reinstoffe Isooktan (E0) und Ethanol (E100) und vier Gemische aus beiden (E20, E40, E65, E85) wurden genutzt, um den Einfluss des Ethanols auf den Rußpartikelbildungsprozess bei der Verbrennung von Isooktan, dem Primärreferenzbrennstoff für die ottomotorische Verbrennung, im Detail zu betrachten. Zu Beginn dieser Untersuchungen musste festgestellt werden, dass die Isooktan-Referenzflammen unabhängig von der Kaltgasgeschwindigkeit für Äquivalenzverhältnisse  $\phi > 1,7$  signifikante Instabilitäten auf-

weisen, was reproduzierbare Messungen in den Flammen unmöglich machte. Durch Anhebung des Sauerstoffanteils im Oxidatorstrom konnte jedoch eine ausreichende Stabilität der Flamme gewährleistet werden. Die detaillierten Untersuchungen in den Isooktan/Ethanol-Flammen bestätigten die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Studien in den Ethen/Ethanol-Flammen. Es konnte gezeigt werden, dass die Ethanolbeimischung den Rußbildungsprozess signifikant verlangsamt und somit bei einer ausreichend hohen Beimischung der Rußvolumenbruch vermindert werden kann. Der Partikeldurchmesser wird bei hoher Beimischung von Ethanol zu kleineren Partikeln verschoben, die Anzahl der sehr kleinen Rußpartikel bleibt nahezu unverändert, die Gesamtanzahl der Rußpartikel nimmt jedoch teilweise sogar zu. Im Vergleich zu Ethen, bei welchem schon eine Beimischung von 5 Vol.-% Ethanol zu einer signifikanten Rußminderung für alle Flammenhöhen, also unabhängig von den Verweilzeiten, führt, tritt dieser Effekt bei Isooktan nur für kleine Flammenhöhen bzw. für Ethanolanteile im Brennstoff > 40 Vol.-% auf.

Um den Einfluss einer Abgasrezirkulation auf den Verbrennungsprozess und im Speziellen auf die Rußbildung abzuschätzen, wurde der Einfluss der wichtigsten Abgas-komponenten Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff auf die Flammenspezies und Rußpartikelgrößenverteilungen in einer E85-Flamme (85 Vol.-% Ethanol, 15 Vol.-% Isooktan im flüssigen Brennstoff) untersucht. Aus der Beimischung der Abgaskomponenten resultieren eine Absenkung der Konzentrationen der gasförmigen Rußvorläufer, eine verzögerte Rußbildung und ein deutlich schwächer ausgeprägtes Rußpartikelwachstum. Somit wurde der positive Effekt der Abgasrezirkulation als Emissionsminderungsmaßnahme belegt.

Neben dem Einfluss von Ethanol auf die Rußbildung in Isooktan-Flammen wurde in der vorliegenden Arbeit auch der Einfluss der Butanolisomere n-Butanol und iso-Butanol untersucht. Umfangreiche Messungen in den Isooktan/n-Butanol-Flammen nB0, nB20, nB40 und nB100 zeigen die gleichen qualitativen Trends für das Verhalten der Rußpartikelgrößenverteilungen bei Zugabe des biogenen Kraftstoffs wie die Ergebnisse der Isooktan/Ethanol-Flammen. Die vergleichende Darstellung des Rußvolumenbruchs zeigt jedoch, dass der Einfluss von Ethanol für geringe Anteile des beigemischten Alkanols (E20, E40, E65) schwächer ausgeprägt ist wie für n-Butanol. Für die Reinstoffe (E100 und nB100) konnte beobachtet werden, dass die Senkung des Rußvolumenbruchs in den Flammen annähernd gleich ist.

Um den Einfluss der Molekülstruktur von Butanol auf die Rußbildung zu analysieren, wurden zusätzlich zu den Isooktan/n-Butanol-Flammen auch Isooktan/iso-Butanol-Flammen untersucht und die Rußbildung in den Flammen miteinander verglichen. Es ist erkennbar, dass der Rußvolumenbruch für alle Flammen mit dem Isomer iso-Butanol leicht höher ist als der für n-Butanol. Dieser Unterschied lässt sich mit der unterschiedlichen chemischen Struktur der Isomere begründen.

Da im handelsüblichen Ottokraftstoff auch Aromaten, wie beispielsweise Toluol enthalten sind, wurden in der vorliegenden Arbeit außerdem auch Isooktan/Toluol- und Isooktan/Toluol/n-Butanol-Flammen hinsichtlich ihrer Rußbildung experimentell unter-

sucht. Die Beimischung des Aromaten zur Isooktan-Referenzflamme resultiert in einem stark ausgeprägten Anstieg der Partikeldurchmesser und des Rußvolumenbruchs. Wird zu diesem Brennstoffgemisch wiederum n-Butanol hinzugegeben, sinkt der Rußvolumenbruch wieder ab. Der negative Effekt der Rußsteigerung aufgrund der Beimischung des Aromaten wird durch den positiven Effekt der Rußminderung durch das Alkanol nahezu ausgeglichen.

Zusammenfassend ist für alle untersuchten Gemische aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Referenzbrennstoff und einem sauerstoffhaltigen, biogenen Kraftstoff eine Reduktion des Partikeldurchmessers und damit des Rußvolumenbruchs bei nahezu gleichbleibender oder sogar erhöhter Partikelanzahl zu beobachten gewesen. Sehr kleine Partikel ( $< 10$  nm) gewinnen somit immer mehr an Bedeutung. Aus gesundheitlicher bzw. toxikologischer Sicht sind vor allem diese kleinen Rußpartikel aufgrund ihrer Lungengängigkeit als problematisch zu betrachten.

Für die motorische Verbrennung in Kraftfahrzeugen mit biogenen Anteilen im Kraftstoff bedeutet das, dass in Zukunft weiter an Lösungen für primäre und sekundäre Maßnahmen zur Senkung der Anzahl an Rußpartikeln im Abgas gearbeitet werden muss. Da davon auszugehen ist, dass die Grenzwerte der EURO-Normen für die Partikelemissionen von Kraftfahrzeugen in Bezug auf Partikelmasse, aber vor allem auch Partikelanzahl in Zukunft weiter sinken werden, wird dieses Forschungsgebiet weiterhin hoch aktuell bleiben.

Um die Rußbildungsmechanismen und den Einfluss biogener Kraftstoffe noch besser zu verstehen, sind weitere Grundlagenuntersuchungen experimenteller und numerischer Art notwendig, sodass beispielsweise die numerischen Modelle genauer werden und die realen verbrennungstechnischen Prozesse im Motor noch besser abgebildet werden können. Neben dem Einsatz invasiver Messtechniken wie dem hier verwendeten SMPS sollte parallel dazu auf optische Messtechniken wie der laserinduzierten Fluoreszenz zurückgegriffen werden, um durch den Vergleich der Ergebnisse den Einfluss der Probenahmesysteme besser verstehen und eventuell vermindern zu können. Weitere Messtechniken wie beispielsweise AFM oder FT-IR-Verfahren sollten genutzt werden, um die Mikrostruktur und Morphologie der Rußpartikel im Detail zu untersuchen, da auch diese Eigenschaften des gebildeten Rußes von den biogenen Komponenten im Brennstoff beeinflusst werden. Außerdem ist die Messung weiterer Flammengasspezies, beispielsweise mittels Massenspektroskopie, erstrebenswert, um den Rußpartikelbildungsprozess noch genauer zu beleuchten, aber vor allem, um die Ergebnisse der numerischen Simulationen umfangreicher validieren zu können.

Die Kombination von experimentellen und numerischen Untersuchungen hat sich bewährt. Hochaufgelöste Experimente ermöglichen eine detaillierte, messtechnische Erfassung der realen physikalischen und chemischen Effekte und die Analyse derer führt zu numerischen Modellen. Diese können mit den Messdaten hinsichtlich Gültigkeit und Qualität der Modellannahmen validiert werden. Deckt das Modell die realen Effekte gut ab, können die numerischen Ergebnisse genauer analysiert werden und darauf aufbauend ein



tiefgehendes Verständnis für die bestimmenden Effekte entwickelt werden. Allein durch messtechnische Untersuchungen kann oftmals keine vollständige phänomenologische Analyse, z. B. aufgrund fehlender Messtechniken, begrenzter Messbereiche, Sondeneffekte etc., durchgeführt werden.

Im Rahmen der Arbeit ist es erstmalig gelungen, repräsentative Temperatur- und Spezieskonzentrationsprofile und Rußpartikelgrößenverteilungen in verschiedenen Höhen von Isooktan/Ethanol- und Isooktan/Butanol-Flammen unter definierten Randbedingungen in einem Flachflammenbrennersystem zu messen.

In zukünftigen Arbeiten sollten auch andere Brennstoffkomponenten hinsichtlich ihres Einflusses auf die Rußbildung in den Modellflammen untersucht werden, da im handelsüblichen Ottokraftstoff beispielsweise n-Heptan und neben Toluol auch andere aromatische Verbindungen enthalten sind, welche die Rußbildung massiv beeinflussen können.

## 9 Literaturverzeichnis

- [Abiàn 2011] M. Abiàn, A. Millera, R. Bilbao, U. Alzueta: Effect of recirculation gases on soot formed from ethylene pyrolysis, *Combustion Science and Technology* 184 (2011), S. 980-994.
- [Abid 2008] A.D. Abid, N. Heinz, E.D. Tolmachoff, D.J. Phares, C.S. Campell, H. Wang: On evolution of particle size distribution functions of incipient soot in premixed ethylene-oxygen-argon-flames, *Combustion and Flame* 154 (2008), S. 775-788.
- [Abid 2009] A.D. Abid, E.D. Tolmachoff, D.J. Phares, H. Wang, Y. Liu, A. Laskin: Size distribution and morphology of nascent soot in premixed ethylene flames with and without Benzole doping, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 681-688.
- [Alfè 2010] M. Alfè, B. Apicella, J.-N. Rouzaud, A. Tregrossi, A. Ciajolo: The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames, *Combust. Flame*. 157 (2010), S. 1959–1965.
- [Alföldy 2009] B. Alföldy, B. Giechaskiel, W. Hofmann, Y. Drossinos: Size-distribution dependent lung deposition of diesel exhaust particles, *Aerosol Science* 40 (2009), S. 652-663.
- [Al-Hasan 2003] M. Al-Hasan: Effect of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission, *Energy Conversion and Management* 44, Nr. 9 (2003), S. 1547–1561.
- [Allen 1982] M.D. Allen, O.G. Raabe: Re-evaluation of Millikan's oil drop data for the motion of small particles in air, *Journal of Aerosol Science* 13 (1982), S. 537-547.
- [Al-Qurashi 2011] K. Al-Qurashi, A.D. Lueking, A.L. Boehman: The deconvolution of the thermal, dilution, and chemical effects of exhaust gas recirculation (EGR) on the reactivity of engine and flame soot, *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 1696–1704.
- [Alzueta 2008] M. Alzueta, M. Borruy, A. Callejas, A. Millera, R. Bilbao: An experimental and modeling study of the oxidation of Ethine in a flow reactor, *Combustion and Flame* Volume 152 (2008), S. 377-386.
- [An 2015] Y.-Z. An, Y.-G. Pei, J. Qin, H. Zhao, X. Li: Kinetic modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons formation process for gasoline surrogate fuels, *Energy Conversion and Management* 100 (2015), S. 249–261.
- [Appel 2000] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach: Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons, *Combust. Flame* 121 (2000) 122-136.
- [Arpe 2007] H.–J. Arpe, K. Weissermel: Industrielle organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 6. Vollständig überarbeitete Auflage, Weinheim: Wiley-VCH (2007).

- [Atkins 2009] P. Atkins, J. de Paula: Atkins' Physical Chemistry (9. Auflage), Oxford University Press (2009).
- [Axelsson 2000] B. Axelsson, R. Collin, P.-E. Bengtsson: Laser-induced incandescence for soot particle size measurements in premixed flat flames, *Applied Optics* 39 (2000), S. 3683-3690.
- [BDBE 2013] Bioethanolwirtschaft e.V., BDBE Bundesverband der deutschen Bioethanol-Herstellung, Stand: Dezember 2013, url: [http://www.bdbe.de/bioethanol/herstellung\\_bio-sprit/](http://www.bdbe.de/bioethanol/herstellung_bio-sprit/).
- [BDBE 2014] Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft e.V.: Bioethanol – mehr als ein Biokraftstoff (2014).
- [Bakali 1998] A.E. Bakali, J.-L. Delfau, C. Volvelle: Experimental Study of 1 Atmosphere, Rich, Premixed n-heptane and iso-octane Flames, *Combustion Science and Technology* 140, Nr. 1-6 (1998), S. 69-91.
- [Balthasar 2003] M. Balthasar, M. Kraft: A stochastic approach to calculate the particle size distribution function of soot particles in laminar premixed flames, *Combustion and Flame* 133 (2003), S. 289–298.
- [Baron 2001] P.A. Baron, K. Willeke: Aerosol measurement: Principles, techniques and applications, second Edition, John Wiley & Sons, New York (2001).
- [Barone 2003] A.C. Barone, A. D'Alessio, A. D'Anna: Morphological characterization of the early process of soot formation by atomic force microscopy, *Combustion and Flame* 132 (2003), S. 181-187.
- [Bashyam 2006] R. Bashyam, P. Zelenay: A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells, *Nature* 443 (2006), S. 63-66.
- [Berg 2000] P.A. Berg, D.A. Hill, A.R. Noble, G.P. Smith, J.B. Jeffries, D.R. Crosley: Absolute CH Concentration Measurements in Low-Pressure Methane Flames: Comparisons with Model Results, *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 223-235.
- [Bernhard 2004] F. Bernhard: Technische Temperaturmessung, Springer Verlag Berlin (2004).
- [Bierkandt 2015] T. Bierkandt, T. Kasper, E. Akyildiz, A. Lucassen, P. Oßwald, M. Köhler, P. Hemberger: Flame structure of a low-pressure laminar premixed and lightly sooting Ethine flame and the effect of ethanol addition, *Proceedings of the Combustion Institute* 35, Nr. 1 (2015), S. 803–811.
- [Blacha 2012] T. Blacha: Effiziente Rußmodellierung in laminaren und turbulenten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe, DLR, Stuttgart (2012).
- [Black 2010] G. Black, H.J. Curran, S. Pichon, J.M. Simmie, V. Zhukov: Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model, *Combustion and Flame* 157 (2010), Nr. 2, S. 363–373.

- [Bladh 2011] H. Bladh, J. Johnsson, N.-E. Olofsson, A. Bohlin, P.-E. Bengtsson: Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 641-648.
- [Blanquart 2009] G. Blanquart, P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch: Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors, *Combustion and Flame* 156 (2009), Nr. 3, S. 588–607.
- [Blevins 1998] L.G. Blevins, M.W. Renfro, K.H. Lyle, N.M. Laurendeau, J.P. Gore: Experimental Study of Temperature and CH Radical Location in Partially Premixed CH<sub>4</sub>/Air Coflow Flames, School of Mechanical Engineering West Lafayette, Purdue University (1998).
- [Bockhorn 1994] H. Bockhorn: Soot Formation in Combustion in: Soot formation in combustion, *Mechanisms and Models*, Springer-Verlag, Heidelberg (1994), S. 4.
- [Bockhorn 2009] H. Bockhorn: Combustion generated fine carbonaceous particles: Proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13 - 16, 2007, Karlsruhe, KIT, Scientific Publ. (2009).
- [Böhm 1989] H. Böhm, D. Hesse, H. Jander, B. Lüers, J. Pietscher, H. Wagner, M. Weiss, The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames, *Symposium (International) on Combustion* 22 (1989), pp. 403 – 411.
- [Bowman 1968] C.T. Bowman, D.J. Seery: Chemiluminescence in the high-temperature oxidation of methane, *Combustion and Flame* 12 (1968), S. 611-614.
- [Brackmann 2002] C. Brackmann, J. Bood, P.-E. Bengtsson, T. Seeger, M. Schenk, A. Leipertz: Simultaneous Vibrational and Pure Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy for Temperature and Multi-Species Concentration Measurements Demonstrated in Sooting Flames, *Applied Optics* 41 (2002), S. 564-572.
- [Bradley 2000] D. Bradley, C.G.W. Sheppard, R. Woolley, D.A. Greenhalgh, R.D. Lockett: The development and structure of flame instabilities and cellularity at low Markstein numbers in explosions, *Combustion and Flame* 122 (2000), S. 195-209.
- [Brysch 2008] S. Brysch: Biogene Kraftstoffe in Deutschland – Biodiesel, Bioethanol, Pflanzenöl und Biomass-to-Liquid im Vergleich, Hamburg: Diplomica Verlag (2008).
- [Bulewicz 1970] E.M. Bulewicz, P.J. Padley, R.E. Smith: Spectroscopy studies of C<sub>2</sub>, CH and OH radicals in low pressure Ethine+oxygen flames, *Proceedings of the Royal Society of London* (1970), S. 129-148.
- [Butalco 2009] Butalco GmbH, Fermentative Produktion von Isobutanol mit Hefe - Dokument DE102008010121A1, Anmeldenr. 102008010121, 03.09.2009, Deutschland.

- [CRECK 2014] CRECK Modeling: Primary Reference Fuels (PRF)+PAH+Alcohols+Ethers (Version 1412, Dezember 2014), URL [http://creckmodeling.chem.polimi.it/images/site/kinetic\\_mechanisms/version1412/POLIMI\\_PRF\\_PAH\\_ALCOHOLS\\_ETHER\\_S\\_LT\\_1412.CKI](http://creckmodeling.chem.polimi.it/images/site/kinetic_mechanisms/version1412/POLIMI_PRF_PAH_ALCOHOLS_ETHER_S_LT_1412.CKI).
- [Cain 2010] J.P. Cain, P.L. Glassman, H. Wang, A. Laskin: Micro-FTIR study of soot chemical composition – evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 5206-5218.
- [Cain 2011] J.P. Cain, J. Camacho, D.J. Phares, H. Wang, A. Laskin: Evidence of aliphatics in nascent soot particles in premixed ethylene flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 533-540.
- [Camacho 2013] J. Camacho, S. Lieb, H. Wang: Evolution of size distribution of nascent soot in n- and i-butanol flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), Nr. 1, S. 1853–1860.
- [Castaldi 1996] M. Castaldi, N. Marinov, C. Melius, J. Huand, S. Senkan, W. Pitz, C. Westbrook: Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame, *Proceedings of the 26<sup>th</sup> International Symposium on Combustion*, Pittsburgh (1996).
- [Chemkin 2012] Chemkin-PRO\_15113, Theory Manual, Reaction Design, San Diego (2012).
- [Chen 2011] L. Chen, R. Stone: Measurement of enthalpies of vaporization of isooctane and ethanol blends and their effects on PM emissions from a GDI engine, *Energy Fuel* 25 (2011), S. 1254-1259.
- [Chen 2013] G. Chen, Y. Shen, Q. Zhang, M. Yao, Z. Zheng, H. Liu: Experimental study on combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with 2, 5-dimethylfuran–diesel, n-butanol–diesel and gasoline–diesel blends, *Energy* 54 (2013), S. 333–342.
- [Choi 2011] B.C. Choi, S.K. Choi, S.H. Chung: Soot formation characteristics of gasoline surrogate fuels in counterflow diffusion flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), Nr. 1, S. 609–616.
- [Ciajolo 1996] A. Ciajolo, A. D'Anna, R. Barbella, A. Tregrossi, A. Violi: The effect of temperature on soot inception in premixed ethylene flames, *International Symposium on Combustion* 26 (1996), S. 2327–2333.
- [Class 1995] A.G. Class: Zelluläre Strukturen laminarer Staupunktflammen, PhD thesis, Universität Karlsruhe (1995).
- [Clavin 2000] P. Clavin: Dynamics of combustion fronts in premixed gases: from flames to detonations, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 569-585.
- [Colemann 1999] H.W. Coleman, W.G. Steele: Experimentation and uncertainty analysis for engineers, 2nd edition, New York, Wiley (1999).

- [Consalvi 2015] J.-L. Consalvi, F. Liu, J. Contreras, M. Kashif, G. Legros, S. Shuai, J. Wang: Numerical study of soot formation in laminar coflow diffusion flames of methane doped with primary reference fuels, *Combustion and Flame* 162 (2015), Nr. 4, S. 1153–1163.
- [Costagliola 2013] M.A. Costagliola, L.D. Simio, S. Iannaccone, M. V. Prati: Combustion efficiency and engine out emissions of a S.I. engine fueled with alcohol/gasoline blends, *Applied Energy* 111 (2013), S. 1162–1171.
- [Coyle 2007] W. Coyle: The Future of Biofuels: A Global Perspective, *Feature, Amber Waves* (2007).
- [Curran 2002] H. Curran: A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation, *Combustion and Flame* 129 (2002), Nr. 3, S. 253–280.
- [D'Anna 1998] A. D'Anna, A. Violi: A kinetic model for the formation of aromatic hydrocarbons in premixed laminar flames, *International Symposium on Combustion* 27 (1998), S. 425-433.
- [D'Anna 2008] A. D'Anna, J.H. Kent: A model of particulate and species formation applied to laminar, nonpremixed flames for three aliphatic-hydrocarbon fuels, *Combustion and Flame* 152 (2008), S. 573–587.
- [D'Anna 2009] A. D'Anna: Combustion-formed nanoparticles, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 593-613.
- [DIN EN 228] DIN EN 228. 2014-10. Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 228:2012.
- [Daniel 2013] R. Daniel, H. Xu, C. Wang, D. Richardson, S. Shuai: Gaseous and particulate matter emissions of biofuel blends in dual-injection compared to direct-injection and port-injection, *Applied Energy* 105 (2013), S. 252-261.
- [Dannerer 2012] B. Dannerer, A. Rom, A. Friedl: Praktikumsbericht RIO+20, Butanol aus biogenen Reststoffen (2012).
- [De Filippo 2009] A. De Filippo, L.A. Sgro, G. Lanzuolo, A. D'Alessio: Probe measurements and numerical model predictions of evolving size distributions in premixed flames, *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1744-1754.
- [De Leo 2007] M. De Leo, A. Saveliev, L.A. Kennedy, S.A. Zelepouga: OH and CH luminescence in opposed flow methane oxy-flames, *Combustion and Flame* 149, Nr. 4 (2007), S. 435-447.
- [Demirbas 2009] A. Demirbas: Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, *Applied Energy* 86 (2009), S. S108-S117.
- [Deng 2015] L. Deng, A. Kempf, O. Hasemann, O.P. Korobeinichev, I. Wloka: Investigation of the sampling nozzle effect on laminar flat flames, *Combustion and Flame* 162 (2015), S. 1737-1747.

- [Demtröder 2007] W. Demtröder: Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken (5. Auflage) Springer Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [Desgroux 2013] P. Desgroux, X. Mercier, K.A. Thomson: Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics, *Proceedings of the Combustion Institute* 34, Issue 2 (2013), S. 1713-1738.
- [Detilleux 2011] V. Detilleux, J. Vandooren: Experimental and kinetic modeling investigation of toluene combustion in premixed, one-dimensional and laminar toluene-oxygen-argon flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), Nr. 1, S. 217–224.
- [Dias 2005] V. Dias, P.J. Van Tiggelen, J. Vandooren: Modeling of Soot Precursors in Several Rich Hydrocarbon/Oxygen/Argon Flames, *Proceedings of the European Combustion Meeting* (2005).
- [Dias 2014] V. Dias, H.M. Katshiatshia, H. Jeanmart: The influence of ethanol addition on a rich premixed Benzole flame at low pressure, *Combustion and Flame* 161, Nr. 9 (2014), S. 2297–2304.
- [Dobbins 1987] R.A. Dobbins, C.M. Megaridis: Morphology of Flame-Generated Soot as Determined by Thermophoretic Sampling, *Langmuir* 3 (1987) S. 253-257.
- [Dutcher 2011] D.D. Dutcher, M.R. Stolzenburg, S.L. Thompson, J.M. Medrano, D.S. Gross, D.B. Kittelson, P.H. McMurry: Emissions from Ethanol-Gasoline Blends: A Single Particle Perspective, *Atmosphere* 2, Nr. 4 (2011), S. 182–200.
- [EC 2009] European Commission: Renewable Energy Directive 2009/28/EC RED (2009).
- [Echavarria 2009] C.A. Echavarria, A.F. Sarofim, J.S. Lighty, A. D’Anna: Modeling and measurements of size distributions in premixed ethylene and benzene flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 705-711.
- [Echavarria 2011] C.A. Echavarria, A.F. Sarofim, J.S. Lighty, A. D’Anna: Evolution of soot size distribution in premixed ethylene/air and ethylene/Benzole/air flames: Experimental and modeling study, *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 98-104.
- [Egolfopoulos 1990] F. N. Egolfopoulos, D. L. Zhu, C.K. Law: Experimental and Numerical Determination of Laminar Flame Speeds: Mixtures of Hydrocarbons with Oxygen and Nitrogen, *Twenty-Third Symposium (In/emotional) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh (1990), S. 471.
- [Egolfopoulos 2014] F.N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C.K. Law, F. Qi: Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry, *Progress in Energy and Combustion Science* 43 (2014), S. 36–67.
- [Eichsleder 2008] H. Eichsleder, M. Klüting, W.F. Piock: Grundlagen und Technologien des Ottomotors (Der Fahrzeugantrieb) (German Edition), Dordrecht: Springer (2008).
- [Endo 2012] B.H. Endo: Full Scale Bio-Fuel Polarization Project. [http://www.irena.org/documentdownloads/OkinawaMay2012/17\\_Bernardo%20Hideki%20Endo.pdf](http://www.irena.org/documentdownloads/OkinawaMay2012/17_Bernardo%20Hideki%20Endo.pdf) (2012).

[EuCom 2009] European Commission: Directive 2009/28/EC of the European parliament and of the council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (2009).

[EuKo 2009] Europäische Kommission: Verordnung (EU) Nr. 443/2009 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23.04.2009 zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzeptes der Gemeinschaft zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen (2013).

[EuKo 2012] Europäische Kommission: Verordnung (EG) Nr. 459/2012 der Kommission vom 29.05.2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlamentes und des Rates (2012).

[EuPar 2003] Europäische Union: Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 08.05.2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor (2003).

[FNR 2007] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Biokraftstoffe: Pflanzen Rohstoffe Produkte, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2007).

[FNR 2009] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Biokraftstoffe: Eine vergleichende Analyse, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2009).

[FNR 2013] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Basisdaten Bioenergie Deutschland (2013).

[Franck 1987] H.-G. Franck, J.W. Stadelhofer: Industrielle Aromatenchemie: Rohstoffe, Verfahren, Produkte, Berlin, Springer (1987).

[Frassoldati 2010\_1] A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, U. Niemann, E. Ranzi, R. Seiser, K. Seshadri: An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and isopropanol combustion, *Combustion and Flame* 157, Nr. 1 (2010), S. 2–16.

[Frassoldati 2010\_2] A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi: Kinetic Modeling of the Oxidation of Ethanol and Gasoline Surrogate Mixtures, *Combustion Science and Technology* 182 (2010), S. 653-667.

[Frassoldati 2012] A. Frassoldati, R. Grana, T. Faravelli, E. Ranzi, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus: Detailed kinetic modeling of the combustion of the four butanol isomers in premixed low-pressure flames, *Combustion and Flame* 159 (2012), Nr. 7, S. 2295–2311.

[Frenklach 1987] M. Frenklach, S.J. Harris: Aerosol dynamics modeling using the method of moments, *Journal of Colloid and Interface Science* 118 (1987), S. 252–261.

[Frenklach 1991] M. Frenklach, H. Wang: Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *International Symposium on Combustion* 23 (1991), S. 1559-1566.



- [Frenklach 1994] M. Frenklach, H. Wang: Detailed mechanism and modeling of soot particles in Soot formation in combustion, *Mechanisms and Models*, Springer-Verlag, Heidelberg (1994), S. 165-192.
- [Gaydon 1974] A.G. Gaydon: *The spectroscopy of flames*, second edition, Springer Verlag (1974).
- [Gelbard 1980\_1] F. Gelbard, J.H. Seinfeld: Simulation of multicomponent aerosol dynamics, *Journal of Colloid and Interface Science* 78 (1980), S. 485–501.
- [Gelbard 1980\_2] F. Gelbard, Y. Tambour, J.H. Seinfeld: Sectional representations for simulating aerosol dynamics, *Journal of Colloid and Interface Science* 76 (1980), S. 541–556.
- [Gerasimov 2012] I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, S.A. Yakimov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev: Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol, *Combustion and Flame* 159, Nr. 5 (2012), S. 1840–1850.
- [Gersen 2005] S. Gersen, A.V. Mokhov, H.B. Levinsky: Extractive probe/TDLAS measurements of Ethine in atmospheric-pressure fuel-rich premixed methane/air flames, *Combustion and Flame* 143, Nr. 3 (2005), S. 333–336.
- [GESTIS 2016] Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, GESTIS-Stoffdatenbank, URL <http://gestis.itrust.de>, Überprüfungsdatum 25.02.2016.
- [Glassman 1987] I. Glassman: *Combustion*, Second Edition, Academic Press Orlando, (1987).
- [Glassman 2008] I. Glassman: *Combustion*, 4th ed., Orlando, Academic Press (2008).
- [Gomes 2011] M.S.P. Gomes, M.S.M. de Araujo, Artificial cooling of the atmosphere - A discussion on the environmental effects, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), S. 780–786.
- [Gorman 1994\_1] M. Gorman, C.F. Hamill, M. El-Hamdi, K.A. Robbins: Rotating and modulated rotating states of cellular flames, *Combustion Science and Technology* 98 (1994), S. 25-35.
- [Gorman 1994\_2] M. Gorman, C.F. Hamill, M. El-Hamdi, K.A. Robbins: Experimental observation of ordered states of cellular flames, *Combustion Science and Technology* 98 (1994), S. 37-45.
- [Gorman 1994\_3] M. Gorman, C.F. Hamill, M. El-Hamdi, K.A. Robbins: Hopping motion in ordered states of cellular flames, *Combustion Science and Technology* 98 (1994), S. 71-78.
- [Grätzel 2003] M. Grätzel: Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology* 4 (2003), S. 145-153.

- [Gururajan 2014] V. Gururajan, F.N. Egolfopoulos, K. Kohse-Höinghaus: Direct numerical simulations of probe effects in low-pressure flame sampling, *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2014), S. 821-829.
- [Hadeef 2010] R. Hadeef, K.P. Geigle, W. Meier, M. Aigner: Soot Characterization with Laser-Induced Incandescence Applied to a Laminar Premixed Ethylene Air Flame, *International Journal Thermal Sciences* 49 (2010), S. 1457-1467.
- [Hammel-Smith 2002] C. Hammel-Smith, J. Fang, M. Powders, J. Aabakken: Issues Associated with the Use of Higher Ethanol Blends (E17-E24) (2002).
- [Harper 2011] M.R. Harper, K.M. van Geem, S.P. Pyl, G. B. Marin, W.H. Green: Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion, *Combustion and Flame* 158 (2011), Nr. 1, S. 16–41.
- [Harris 1983] S. Harris, A. Weiner: Determination of the rate constant for soot surface growth, *Combustion Science and Technology* 32 (1983), S. 267-275.
- [Hartlieb 2000] A.T. Hartlieb, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus: Effects of a Sampling Quartz Nozzle on the Flame Structure of a Fuel-Rich Low-Pressure Propene Flame, *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 610-624.
- [Haynes 1981] B.S. Haynes, H.G. Wagner: Soot formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 7, Issue 4 (1981), S. 229-273.
- [Heitor 1993] M.V. Heitor, A.L.N. Moreira: Thermocouples and sample probes for combustion studies, *Progress in Energy and Combustion Science* 19 (1993), S. 259-278.
- [Herrmann 2002] K. Herrmann: Strömung, Flammencharakterisierung und Stickoxid-Bildung in turbulenten Vormischflammen, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Abhandlung zur Erlangung des Titels Doktor der technischen Wissenschaften (2002).
- [Hinds 1999] W.C. Hinds: *Aerosol Technology: Properties, behavior and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, New York (1999).
- [Hirasawa 2002] T. Hirasawa, C.J. Sung, A. Joshi, Z. Yang, H. Wang, C.K. Law: Determination of laminar flame speeds using digital particle image velocimetry: binary fuel blends of ethylene, n-butane and toluene, *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), S. 1427–1434.
- [Holthuis 2014] The McKenna Flat Flame Burner, Holthuis & Associates, P.O. Box 1531, Sebastopol, CA 95473 (2014).
- [Hu 2004] B. Hu, U. Koylu: Size and morphology of soot particulates sampled from a turbulent nonpremixed Ethine flame, *Aerosol science and technology* 38. 10 (2004), S. 1009–1018.
- [Inal 2002] F. Inal, S.M. Senkan: Effects of oxygenate additives on polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) and soot formation, *Combustion Science and Technology* 174:9 (2002), S. 1-19.

- [InstTechMech 2007] Institut für technische Mechanik: Flammeninstabilitäten fester Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische bei hohem Druck unter Mikrogravitationsbedingungen, Abschlussbericht, Technische Informationsbibliothek und Universitätsbibliothek Aachen (2007).
- [Jin 2011] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.F. Lee, J. Jing: Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), Nr. 8, S. 4080–4106.
- [Jin 2013] H. Jin, Y. Wang, K. Zhang, H. Guo, F. Qi: An experimental study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in laminar coflow non-premixed methane/air flames doped with four isomeric butanols, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), Nr. 1, S. 779–786.
- [Joos 2006] F. Joos: Technische Verbrennung - Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen, Springer Verlag Berlin (2006).
- [KWS 2013] KWS SAAT, Bioethanol, Stand: Dezember 2013, url: <http://www.kws.de/aw/KWS/germany/Produkte/Zuckerruebe/~dxcn/Bioethanol/>.
- [Kashif 2014] M. Kashif, P. Guibert, J. Bonnetty, G. Legros: Sooting tendencies of primary reference fuels in atmospheric laminar diffusion flames burning into vitiated air, *Combustion and Flame* 161 (2014), Nr. 6, S. 1575–1586.
- [Kasper 2007] T. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus, K. Kohse-Höinghaus: Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry, *Combustion and Flame* 150, Nr. 3 (2007), S. 220–231.
- [Kastelis 2008] N. Kastelis, E. Zervas: Analysis of flat burners used to study gaseous pollutants emitted from combustion of hydrocarbons, 2nd International Conference on waste management, water pollution, air pollution, indoor climate (2008).
- [Kathrotia 2011] T. Kathrotia: Reaction Kinetics Modeling of OH\*, CH\*, and C2\* Chemiluminescence, Dissertation (2011).
- [Kathrotia 2012] T. Kathrotia, U. Riedel, A. Seipel, K. Moshhammer, A. Brockhinke: Experimental and numerical study of chemiluminescent species in low-pressure flames, *Applied Physics* 107 (2012), S. 571–584.
- [Kazakov 1995] A. Kazakov, H. Wang, M. Frenklach: Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar, *Combustion and Flame* 100 (1995), S. 111–120.
- [Kennedy 2007] I.M. Kennedy: The health effects of combustion-generated aerosols, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 2757–2770.
- [Keramiotis 2012] Ch. Keramiotis, G. Vourliotakis, G. Skevis, M.A. Founti, C. Esarte, N.E. Sánchez, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta: Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure, *Energy* 43 (2012), S. 103–110.

- [Klapötke 2009] T.M. Klapötke: Chemie der hochenergetischen Materialien (1. Auflage), de Gruyter Verlag, München (2009).
- [Knudsen 1911] M. Knudsen, S. Weber: Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln, *Annalen der Physik* 36 (1911), S. 981-994.
- [Knuth 1995] E.L. Knuth: Composition distortion in MBMS sampling, *Combustion and Flame* 103, Nr. 3 (1995), S. 171–180.
- [Knutson 1975] E.O. Knutson, K.T. Witby: Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications, *Journal of Aerosol Science* 6 (1975), S. 443-451.
- [Knyazkov 2007] D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev: Application of molecular beam mass spectrometry in studying the structure of a diffusive counterflow flame of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> doped with trimethylphosphate, *Combustion and Flame* 151, Nr. 1-2 (2007), S. 37–45.
- [Knyazkov 2009] A.G. Shmakov, I.V. Dyakov, O.P. Korobeinichev, J. De Ruyck, A.A. Konnov: Formation and destruction of nitric oxide in methane flames doped with NO at atmospheric pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 327-334.
- [Kohse 2010] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook, P.R. Westmoreland: Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010), Nr. 21, S. 3572–3597.
- [Kojima 2005] J. Kojima, Y. Ikeda, T. Nakajima: Basic aspects of OH(A), CH(A), and C<sub>2</sub>(d) chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane–air premixed flames, *Combustion and Flame* 140 (2005), S. 34–45.
- [Konnov 2004] A.A. Konnov, I.V. Dyakov: Measurements of propagation speeds in adiabatic cellular premixed flames of CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>, *Experimental Thermal and Fluid Science* 29 (2004), S. 901-907.
- [Korobeinichev 2011] O.P. Korobeinichev, S.A. Yakimov, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, J. Yang, F. Qi: A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling, *Proceedings of the Combustion Institute* 33, Nr. 1 (2011), S. 569–576.
- [Krehl 2013] D. Krehl: „Die besonderen zehn Prozent“, *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 01 (2013), S. 34 –37.
- [Kreyling 2006] W.G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, W. Möller: Health implications of nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* 8 (2006), S. 543–562.
- [Kurdyumov 2008] V.N. Kurdyumov, M. Matalon: The porous-plug burner: Flame stabilization, onset of oscillation and restabilization, *Combustion and Flame* 153 (2008), S. 105-118.
- [Latscha 2016] H.P. Latscha, U. Kazmaier, H.A. Klein: Organische Chemie, Chemie-Basiswissen II, 7. Auflage, Springer Spektrum (2016).

- [Lauer 2010] M. Lauer, T. Sattelmayer: On the Adequacy of Chemiluminescence as a Measure for Heat Release in Turbulent Flames with Mixture Gradients, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 132 (2010) S. 61502– 61510.
- [Lauer 2011] M. Lauer: Determination of the Heat Release Distribution in Turbulent Flames by Chemiluminescence Imaging, Dissertation, Technische Universität München (2011).
- [Lee 2008] J. Lee, I. Altman, M. Choi: Design of thermophoretic probe for precise particle sampling, *Aerosol Science* 39 (2008), S. 418 – 431.
- [Lee 2009] J. Lee, R. Patel, A. Schonborn, N. Ladommatos, C. Bae: Effect of biofuels on nanoparticle emissions from spark- and compression-ignited single-cylinder engines with same exhaust displacement volume, *Energy Fuel* 23 (2009), S. 4363-4369.
- [Lemaire 2010] R. Lemaire, E. Therssen, P. Desgroux: Effect of ethanol addition in gasoline and gasoline–surrogate on soot formation in turbulent spray flames, *Fuel* 89, Nr. 12 (2010) S. 3952–3959.
- [Li 2003] Z. Li, H. Wang: Drag force, diffusion coefficient, and electric mobility of small particles. I. Theory applicable to the free-molecule regime, *Physical Review E* 68 (2003), 061206.
- [Li 2005] Z. Li, H. Wang: Gas-Nanoparticle Scattering: A Molecular View of Momentum Accommodation Function, *Physical Review Letters* 95 (2005), 014502.
- [Li 2010] Y. Li, L. Zhang, T. Yuan, K. Zhang, J. Yang, B. Yang, F. Qi, C.K. Law: Investigation on fuel-rich premixed flames of monocyclic aromatic hydrocarbons : Part I. Intermediate identification and mass spectrometric analysis. In: *Combustion and Flame* 157 (2010), Nr. 1, S. 143–154.
- [Li 2011] Y. Li, J. Cai, L. Zhang, T. Yuan, K. Zhang, F. Qi: Investigation on chemical structures of premixed toluene flames at low pressure. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), Nr. 1, S. 593–600.
- [Liberman 2008] M. Liberman: Introduction to physics and chemistry of combustion - explosion, flame, detonation, Springer Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [Linck 2010] M. Linck: Off-axis Holografie im aberrationskorrigierten Transmissionselektronenmikroskop“. Dissertation, Technische Universität Dresden (2010).
- [Liu 2001] F. Liu, H. Guo, G.J. Smallwood, Ö.L. Gülder: The Chemical Effects of Carbon Dioxide as an Additive in an Ethylene Diffusion Flame, Implications for Soot and NO<sub>x</sub> Formation, *Combustion and Flame* 125 (2001), S. 778-787.
- [Liu 2014] F. Liu, J.-L. Consalvi, A. Fuentes: Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame, *Combustion and Flame* 161(2014), S. 1724–1734.

- [Malik 2011] A. Malik, H. Abdulhamid, J. Pagels, J. Rissler, M. Lindskog: A Potential Soot Mass Determination Method from Resistivity Measurement of Thermophoretically Deposited Soot, *Aerosol Science and Technology* 45 (2011), S. 284–294.
- [Mancarella 2006] S. Mancarella, A. Sully, F. Arzuffi, M. Derudi, R. Rota: The Influence of Gaseous Additives on PAH and Soot Formation in Premixed Fuel-rich Ethylene Flames, *Pisa* (2006).
- [Mancarella 2007] S. Mancarella, A. Sully, M. Derudi, R. Rota, S. Granata, T. Faravelli, E. Ranzi: Chemical and thermal effects of CO<sub>2</sub> addition in fuel-rich premixed ethylene flames, *Chemical Engineering Transactions* 11 (2007), S. 1-6.
- [Mani Sarathy 2013] S. Mani Sarathy, U. Niemann, C. Yeung, R. Ghehmlich, C.K. Westbrook, M. Plomer, Z. Luo, M. Mehl, W. J. Pitz, K. Seshadri, M. J. Thomson, T. Lu: A counterflow diffusion flame study of branched octane isomers, *Proceedings of the Combustion Institute* 34, Nr. 1 (2013), S. 1015–1023.
- [Marchal 2009] C. Marchal, J.-L. Delfau, C. Vovelle, G. Moréac, C. Mounaim-Rousselle, F. Mauss: Modelling of aromatics and soot formation from large fuel molecules, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 753–759.
- [Maricq 2003] M. Maricq, S.J. Harris, J.J. Szente: Soot size distributions in rich premixed ethylene flames, *Combustion and Flame* 132 (2003), S. 328 – 342.
- [Maricq 2006] M.M. Maricq: A comparison of soot size and charge distributions from ethane, ethylene, acetylene, and Benzole/ethylene premixed flames, *Combustion and Flame* 144 (2006), S. 730-743.
- [Maricq 2009] M.M. Maricq: How are emissions of nuclei mode particles affected by new PM control technologies and fuels?, *Ford Motor Company, Health Effects Institute Annual Conference* (2009).
- [Maricq 2012] M.M. Maricq: Soot formation in ethanol/gasoline fuel blend diffusion flames, *Combustion and Flame* 159, Nr. 1 (2012), S. 170–180.
- [Matalon 2009] M. Matalon: Flame dynamics, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 57-82.
- [Mauss 1994\_1] F. Mauss, T. Schäfer, H. Bockhorn: Inception and growth of soot particles in dependence on the surrounding gas phase, *Combustion and Flame* 99 (1994), S. 697-705.
- [Mauss 1994\_2] F. Mauss, B. Trilken, H. Breitbach, N. Peters: Soot Formation in Partially Premixed Diffusion Flames at Atmospheric Pressure in *Soot formation in combustion, Mechanisms and Models*, Springer-Verlag, Heidelberg (1994), S. 325-349.
- [Mauss 1995] F. Mauss, H. Bockhorn: Modeling of NO<sub>x</sub> and Soot Formation in Diesel Combustion, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 188 (1995), S. 45-60.

- [McEnally 1996] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle: Aromatic and Linear Hydrocarbon Concentration Measurements in a Non-Premixed Flame, *Combustion of Science and Technology* 116 - 117 (1996), S. 183-209.
- [McEnally 1999] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, R.K. Mohammed, M.D. Smooke, M.B. Colket: Mapping of Trace Hydrocarbon Concentrations in Two-Dimensional Flames Using Single-Photon Photoionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 71 (1999), S. 364-372.
- [McEnally 2005] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle: Fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: Butyl alcohols, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), Nr. 1, S. 1363–1370.
- [McEnally 2006] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus: Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap, *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (2006), Nr. 3, S. 247–294.
- [McEnally 2011] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle: Sooting Tendencies of Oxygenated Hydrocarbons in Laboratory-Scale Flames, *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 6, S. 2498–2503.
- [Mehl 2011] M. Mehl, W. J. Pitz, C.K. Westbrook, H.J. Curran: Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), Nr. 1, S. 193–200.
- [Menon 2007] A.V. Menon, S.-Y. Lee, M.J. Linevsky, T.A. Litzinger, R.J. Santoro: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 593-601.
- [Merchant 2013] S.S. Merchant, E.F. Zanoelo, R.L. Speth, M.R. Harper, K.M. van Geem, W.H. Green: Combustion and pyrolysis of iso-butanol: Experimental and chemical kinetic modeling study, *Combustion and Flame* 160 (2013), Nr. 10, S. 1907–1929.
- [Merker 2014] G.P. Merker, C. Schwarz, R. Teichmann: *Grundlagen Verbrennungsmotoren Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*, Springer Verlag Vieweg, Wiesbaden (2014).
- [Migliorini 2008] F. Migliorini, S. De Iuliis, F. Cignoli, G. Zizak: How flat is the rich premixed flame produced by your McKenna burner?, *Combustion and Flame* 153 (2008), S. 384-393.
- [Migliorini 2011] F. Migliorini, K.A. Thomson, G.J. Smallwood: Investigation of optical properties of aging soot, *Applied Physics B* 104, Issue 2 (2011), S. 273-283.
- [Mikron 2014] Mikron Instrument Company, *Table of Emissivity of various Surfaces* (2014).
- [Miller 1992] J.A. Miller, C.F. Melius: Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combustion and Flame* 91 (1992), S. 21-39.

- [Najafi 2009] G. Najafi, B. Ghobadian, T. Tavakoli, D.R. Buttsworth, T.F. Yusaf, M. Faizollahnejad: Performance and exhaust emissions of a gasoline engine with ethanol blended gasoline fuels using artificial neural network, *Applied Energy* 86, Nr. 5 (2009), S. 630–639.
- [Najm 1998] H.N. Najm, P.H. Paul, C.J. Mueller, P.S. Wyckoff: On the adequacy of certain experimental observables as measurements of flame burning rate, *Combustion and Flame* 113 (1998), S. 312–332.
- [Nau 2012] P. Nau, J. Krüger, A. Lackner, M. Letzgus, A. Brockhinke: On the quantification of OH\*, CH\*, and C2\* chemiluminescence in flames, *Applied Physics* (2012), S. 551–559.
- [Öktem 2005] B. Öktem, M.P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, M.V. Johnston: Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame, *Combustion and Flame* 142 (2005), S. 364–373.
- [Oetzel 2016] H. Oetzel: Schadstofflexikon - Aromatische Kohlenwasserstoffe, URL <http://www.umweltanalytik.com/lexikon/ing33.htm>, Überprüfungsdatum 04.03.2016.
- [Oßwald 2011] P. Oßwald, H. Güldenbergl, K. Kohse-Höinghaus, B. Yang, T. Yuan, F. Qi: Combustion of butanol isomers – A detailed molecular beam mass spectrometry investigation of their flame chemistry, *Combustion and Flame* 158 (2011), Nr. 1, S. 2–15.
- [Ouf 2010] F. X. Ouf, J. Yon, P. Ausset, A. Coppalle, M. Maillé: Influence of Sampling and Storage Protocol on Fractal Morphology of Soot Studied by Transmission Electron Microscopy, *Aerosol Science and Technology* 44 (2010), S. 1005–1017.
- [Pepiot 2008] P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, R. Malhotra, S. Kirby, A. Boehman: Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels, *Combustion and Flame* 154, Nr. 1-2 (2008), S. 191–205.
- [Peters 2015] N. Peters: Skript Technische Verbrennung, [Online]. Available: [http://www.itv.rwthachen.de/fileadmin/LehreSeminar/TechnischeVerbrennung/VL\\_Technische\\_Verbrennung/Technische\\_Verbrennung\\_1-7.pdf](http://www.itv.rwthachen.de/fileadmin/LehreSeminar/TechnischeVerbrennung/VL_Technische_Verbrennung/Technische_Verbrennung_1-7.pdf). [Zugriff am 10.08.2015].
- [Poinso 2005] T. Poinso, D. Veynante: Theoretical and numerical combustion, Second Edition, R. T. Edwards (2005).
- [Polifke 2005] W. Polifke, J. Kopitz: Wärmeübertragung - Grundlagen, analytische und numerische Methoden, Pearson Studium, München (2005).
- [Price 2007] P. Price, B. Twiney, R. Stone: Particulate and Hydrocarbon Emissions from a Spray Guided Direct Injection Spark Ignition Engine with Oxygenate Fuel Blends, SAE International (2007).
- [Quaiser 2014] L. Quaiser: Numerische und experimentelle Untersuchung zum Einfluss von Ethanol auf Abgaszusammensetzung und Rußbildung in vorgemischten, unterstöchiometrischen CxHy-Flammen, IWTT, TU Bergakademie Freiberg, Masterarbeit (2014).



- [Quirin 2004] M. Quirin, S. Gärtner, M. Pehnt, G. Reinhardt: CO<sub>2</sub>- neutrale Wege zukünftiger Mobilität durch Biokraftstoffe: Eine Bestandsaufnahme, Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg (2004).
- [Raj 2010] A. Raj, M. Sander, V. Janardhanan, M. Kraft: A study on the coagulation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters to determine their collision efficiency, *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 523-534.
- [Raj 2012] A. Raj, I.D.C. Prada, A.A. Amer, S.H. Chung: A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons, *Combustion and Flame* 159 (2012), Nr. 2, S. 500–515.
- [Ramanathan 2009] V. Ramanathan, Y. Feng: Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives, *Atmospheric Environment* 43 (2009), S. 37–50.
- [Ranzi 1997] E. Ranzi, T. Faravelli, P. Gaffuri, A. Sogaro, A. d'Anna, A. Ciajolo: A wide-range modeling study of iso-octane oxidation, *Combustion and Flame* 108 (1997), 1-2, S. 24–42.
- [Rau 2015] F. Rau, S. Hartl, S. Voss, M. Still, C. Hasse, D. Trimis: Laminar burning velocity measurements using the Heat Flux methode and numerical predictions of iso-octane/ethanol blends for different preheat temperatures, *Fuel* 140 (2015), S. 10-16.
- [Rausch 2012] A. Rausch: Zeitlich und räumlich aufgelöste Vermessung von Dichteänderungen in technischen Strömungen mittels Rayleigh-Streuung, Dissertation, Technische Universität Berlin (2012).
- [Renard 2009] C. Renard, V. Dias, P.J. Van Tiggelen, J. Vandooren: Flame structure studies of rich ethylene–oxygen–argon mixtures doped with CO<sub>2</sub>, or with NH<sub>3</sub>, or with H<sub>2</sub>O, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 631–637.
- [Richter 2000] H. Richter, J.B. Howard: Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000), S. 565–608.
- [Richter 2005] H. Richter, S. Granata, W.H. Green, J.B. Howard: Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed Benzole/oxygen/argon low-pressure flame, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1397–1405.
- [Ronney 2001] P.D. Ronney: Premixed-gas flames, *Microgravity Combustion, Fires in free fall* (H. Ross, Editor), Academic Press London (2001), S. 35-82.
- [Sahm 2013] H. Sahm, G. Antranikian, K.-P. Stahmann, R. Takors: Industrielle Mikrobiologie, 1. Auflage, Berlin, Heidelberg : Springer Spektrum (2013).
- [Salamanca 2012\_1] M. Salamanca, M. Sirignano, M. Commodo, P. Minutolo, A. d'Anna: The effect of ethanol on the particle size distributions in ethylene premixed flames, *Experimental Thermal and Fluid Science* 43 (2012), S. 71–75.

- [Salamanca 2012\_2] M. Salamanca, M. Sirignano, A. d'Anna: Particulate Formation in Premixed and Counter-flow Diffusion Ethylene/Ethanol Flames, *Energy Fuels* 26 (2012), S. 6144–6152.
- [Santamaria 2010] A. Santamaria, N. Yang, E. Eddings, F. Mondragon: Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels, *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 33–42.
- [Santner 2013] J. Santner, F.L. Dryer, Y. Lu: The effects of water dilution on hydrogen, syngas and ethylene flames at elevated pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), S. 719–726.
- [Sarathy 2009] S.M. Sarathy, M.J. Thomson, C. Togbé, P. Dagaut, F. Halter, C. Mounaim-Rousselle: An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion, *Combustion and Flame* 156 (2009), Nr. 4, S. 852–864.
- [Sarathy 2012] S.M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga, M. Mehl, P. Oßwald, W.K. Metcalfe, C.K. Westbrook, W.J. Pitz, K. Kohse-Höinghaus, R.X. Fernandes, H.J. Curran: A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers, *Combustion and Flame* 159 (2012), Nr. 6, S. 2028–2055.
- [Sarathy 2014] M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus: Alcohol combustion chemistry, *Progress in Energy and Combustion Science* 44 (2014), S.40–102.
- [Schifter 2011] I. Schifter, L. Diaz, R. Rodriguez, J.P. Gómez, U. Gonzalez: Combustion and emissions behavior for ethanol–gasoline blends in a single cylinder engine, *Fuel* 90, Nr. 12 (2011), S. 3586–3592.
- [Schmitz 2003] N. Schmitz: Bioethanol in Deutschland. *Nachwachsende Rohstoffe* (2003) 21.
- [Schmitz 2009] N. Schmitz, J. Henke, G. Klepper: *Biokraftstoffe: Eine vergleichende Analyse*, Gülzow (2009).
- [Schütz 2002] C.A. Schütz, M. Frenklach: Nucleation of soot: Molecular dynamics simulation of pyrene dimerization, *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), S. 2307–2314.
- [Sgro 2007] L.A. Sgro, A. De Filippo, G. Lanzuolo, A. D'Alessio: Characterization of nanoparticles of organic carbon (NOC) produced in rich premixed flames by differential mobility analysis, *Proceedings of the Combustion Institute* 31(2007), S. 631–638.
- [Sgro 2009]: L.A. Sgro, A.C. Barone, M. Commodo, A. D'Alessio, A. De Filippo, G. Lanzuolo, P. Minutolo: Measurement of nanoparticles of organic carbon in non-sooting flame conditions, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 689–696.
- [Shaddix 1996] C.R. Shaddix, K.C. Smyth: Laser-induced incandescence measurements of soot production in steady and flickering methane, propane, and ethylene diffusion flames, *Combustion and Flame* 107 (1996), S. 418–452.

- [Shaddix 1999] C.R. Shaddix: Correcting Thermocouple Measurements for Radiation Loss, a Critical Review, Proceedings of the 33rd National Heat Transfer Conference (1999).
- [Shukla 2010] B. Shukla, A. Miyoshi, M. Koshi: Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs, American Society for Mass Spectrometry 21 (2010), S. 534-544.
- [Shukla 2011] B. Shukla, M. Koshi: Comparative study on the growth mechanisms of PAHs, Combustion and Flame 158 (2011), S. 369-375.
- [Siegmann 2002] K. Siegmann, K. Sattler, H.C. Siegmann: Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 126 (2002), S. 191-202.
- [Singh 2006] J. Singh, R.I.A. Patterson, M. Kraft, H. Wang: Numerical simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed ethylene flames, Combustion and Flame 145 (2006), S. 117–127.
- [Sirignano 2010] M. Sirignano, J. Kennt, A. D'Anna: Detailed modeling of size distribution functions and hydrogen content in combustion-formed particles, Combustion and Flame 157 (2010), S. 1211-1219.
- [Sirignano 2012] M. Sirignano, A. D'Anna: Effect of Sampling Probe Perturbation on Particle Size Distribution Functions in a Slightly Sooting Premixed Flame of Ethylene: A modeling Study, Combustion Science Technology 184 (2012), S. 1011-1024.
- [Sirignano 2013]: M. Sirignano, A. D'Anna: Coagulation of combustion generated nanoparticles in low and intermediate temperature regimes: An experimental study, Proceedings of the Combustion Institute 34 (2013), S. 1877 – 1884.
- [Skjøth-Rasmussen 2002] M.S. Skjøth-Rasmussen, P. Glarborg, M. Østenberg, M.B. Larsen, S.W. Sørensen, J.E. Johnsson, A.D. Jensen, T.S. Christensen: A study of Benzole formation in a laminar flow reactor, Proceedings of the Combustion Institute 29 (2002), S. 1329–1336.
- [Skjøth-Rasmussen 2004] M. Skjøth-Rasmussen: Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor, Combustion and Flame 136 (2004), S. 91-128.
- [Skovorodko 2013] P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov: Experimental and numerical study of probe-induced perturbations of the flame structure, Combustion Theory and Modelling 17, Nr. 1 (2013), S. 1–24.
- [Skovorodko 2014] P.A. Skovorodko, D.A. Knyazkov, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov: Experimental and Numerical Study of Probe-Induced Perturbations of Mole Fraction Profiles of H and OH Radicals in a Burner-Stabilized CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Premixed Flame (2014).
- [Slavinskaya 2009] N.A. Slavinskaya, P. Frank: A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames, Combustion and Flame 156 (2009), S. 1705–1722.

- [Smith 1986] O. Smith, D.W. Chandler: An experimental study of probe distortions to the structure of one-dimensional flames, *Combustion and Flame* 63 (1986), S. 19–29.
- [Smith 1995] O. Smith: Probe sampling from combustion systems, Flame structure and processes, University Press Oxford (1995).
- [Smith 2002] G.P. Smith, J. Luque, C. Park, J.B. Jeffries, D.R. Crosley: Low Pressure Flame Determinations of Rate Constants for OH(A) and CH(A) Chemiluminescence, *Combustion and Flame* 131 (2002), S. 59-69.
- [Smoluchowski 1917] M. Smoluchowski: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen, *Physikalische Chemie*, Band 92 (1917), S. 129-168.
- [Stepowski 1981] D. Stepowski, D. Puechberty, M.J. Cottureau: Use of laser-induced fluorescence of OH to study the perturbation of a flame by a probe, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 18 (1981), S. 1567–1573.
- [Storch 2017] M. Storch: Optische Untersuchungen zum Einfluss von Biokraftstoffen auf die Rußbildung bei ottomotorischen Verbrennungsvorgängen, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik, Herausgeber: M. Wensing, S. Will, Shaker Verlag, Aachen, Band 1 (2017).
- [Storey 2012] J.M.E. Storey, T.L. Barone, J.F. Thomas, S.P. Huff: Exhaust particle characterization for lean and stoichiometric DI vehicles operating on Ethanol-Gasoline Blends, *SAE Technical Paper* 2012-01-0437 (2012).
- [Struckmeier 2009] U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus: Sampling Probe Influences on Temperature and Species Concentrations in Molecular Beam Mass Spectroscopic Investigations of Flat Premixed Low-pressure Flames, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 223, ISSU 4 (2009).
- [Sutton 2006] G. Sutton, A. Levick, G. Edwards, D. Greenhalgh: A combustion temperature and species standard for the calibration of laser diagnostic techniques, *Combustion and Flame* 147 (2006), S. 39-48.
- [TSI 2006] Aerosol Instrument Manager, Software for Scanning Mobility Particle Sizer TM (SMPSTM) Spectrometer, User's Manual, P/N 1930038, Revision G, October 2006, TSI.
- [TSI 2007] Model 3775 Condensation Particle Counter, Operation and Service Manual, P/N 1980527, Revision E, September 2007, TSI.
- [TSI 2008] Model 3936 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) Spectrometer: Instruction Manual, P/N 1933796, Revision M, April 2008, TSI.
- [Takahashi 1984] F. Takahashi, I. Glassmann: Sooting Correlations for Premixed Flames, *Combustion Science and Technology* 37:1-2 (1984), S. 1-19.
- [Thoman 2000] J.W. Thoman, A. McIlroy: Absolute CH Radical Concentrations in Rich Low-Pressure Methane–Oxygen–Argon Flames via Cavity Ringdown Spectroscopy of the A2 –X2Π Transition, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), S. 4953-4961.

- [Tongroon 2013] M. Tongroon, H. Zhao: Combustion and emission characteristics of alcohol fuels in a CAI engine, *Fuel* 104 (2013), S. 386–397.
- [VDI Wärmeatlas 2006] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas, Springer Verlag Berlin (2006).
- [Varatharajan 2001] B. Varatharajan, F. Williams: Chemical-kinetic descriptions of high-temperature ignition and detonation of Ethine-oxygen-diluent systems, *Combustion and Flame* Volume 124, Nr.4 (2001), S. 624–645.
- [Varatharajan 2002] B. Varatharajan, F. Williams: Ethylene Ignition and Detonation Chemistry, part 2 Ignition Histories and Reduced Mechanisms, *Journal of Propulsion and Power* Volume 18, Nr. 2 (2002), S. 352-362.
- [VdL 2006] VDL Druckfarben: Positionspapier Toluol - Fakten und Daten. Frankfurt (2006).
- [Veloo 2010] P.S. Veloo, Y.L. Wang, F.N. Egolfopoulos, C.K. Westbrook: A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames, *Combustion and Flame* 157 (2010), S1989–2004.
- [Veloo 2011] P.S. Veloo, F.N. Egolfopoulos: Flame propagation of butanol isomers/air mixtures, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 987–993.
- [Vestin 2005] F. Vestin, M. Afzelius, C. Brackmann, P.-E. Bengtsson: Dual-broadband rotational CARS thermometry in the product gas of hydrocarbon flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1673–1680.
- [Vourliotakis 2012\_1] G. Vourliotakis, G. Skevis, M.A. Founti: Combustion chemistry aspects of alternative fuels reforming for high-temperature fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 16649-16662.
- [Vourliotakis 2012\_2] G. Vourliotakis: Development and implementation of detailed chemical kinetic tools for performance and emissions assessment of domestic SOFC systems, Dissertation, National Technical University of Athens (2012).
- [Wang 2009] H. Wang, A. Abid: Size distribution and chemical composition of nascent soot formed in premixed ethylene flames in H. Bockhorn (Hrsg.): *Combustion generated fine carbonaceous particles*, Karlsruhe KIT, Scientific Publ (2009), S. 367–381.
- [Wang 2009] H. Wang, A. Abid: Size distribution and chemical composition of nascent soot formed in premixed ethylene flames: Kapitel 23 in: H. Bockhorn (Ed.), *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*, KIT, Scientific Publication, Karlsruhe (2009).
- [Wang 2011] H. Wang: Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), Nr. 1, S. 41–67.
- [Warnatz 1993] J. Warnatz, U. Maas: Technische Verbrennung - Grundlagen, Modellbildung, Schadstoffentstehung, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1993).

- [Warnatz 2006] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble: Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, 4<sup>th</sup> edition, Berlin, Springer-Verlag (2006).
- [Westbrook 2006] C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. Curran: Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), Nr. 21, S. 6912–6922.
- [Wiedensohler 1988] A. Wiedensohler, H.J. Fissan: Aerosol charging in high purity gases, *Journal of Aerosol Science* 19 (1988), S. 867-870.
- [Williams 1985] F.A. Williams: Combustion Theory, Second Edition, The Benjamin/ Cummings Publishing Company (1985).
- [Williams 2009] D.B. Williams, C.B. Carter: The Transmission electron microscope. Springer Verlag (2009).
- [Witt 2000] M. Witt, P. Griebel: Numerische Untersuchung von laminaren Methan/Luft-Vormischflammen, Paul Scherrer Institut, Studie TM-50-00-07, (2000).
- [Wu 2006] J. Wu, K.H. Song, T. Litzinger, S.-Y. Lee, R. Santoro, M. Linevsky, M. Colket, D. Liscinsky: Reduction of PAH and soot in premixed ethylene–air flames by addition of ethanol, *Combustion and Flame* 144, Nr. 4 (2006), S. 675–687.
- [Wulkow 1996] M. Wulkow: The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods, *Macromolecular Theory and Simulations* 5 (1996), S. 393–416.
- [Xu 1997] F. Xu, P.B. Sunderland, G.M. Faeth: *Combustion and Flame* 108 (1997), S. 471–493.
- [Yao 2010] M. Yao, H. Wang, Z. Zheng, Y. Yue: Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions, *Fuel* 89 (2010), Nr. 9, S. 2191–2201.
- [Yi 1985] A.C. Yi, E.L. Knuth: Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling, *Combustion and Flame* 63 (1985), S. 369-379.
- [Yu 2013] J.F. Yu, R. Yu, X.Q. Fan, M. Christensen, A.A. Konnov, X.S. Bai: Onset of cellular flame instability in adiabatic CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/air laminar premixed flames stabilized on a flat-flame burner, *Combustion and Flame* 160 (2013), S. 1276-1286.
- [Zerbs 2009] J. Zerbs, K.P. Geigle, O. Lammel, J. Hader, R. Stirn, R. Hadeff, W. Meier: The influence of wavelength in extinction measurements and beam steering in laser-induced incandescence measurements in sooting flames, *Applied Physics B* 96 (2009), S. 683-694.
- [Zhang 2009] H.R. Zhang, E.G. Eddings, A.F. Sarofim, C.K. Westbrook: Fuel dependence of Benzole pathways, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), Nr. 1, S. 377–385.

- [Zhao 2003\_1] B. Zhao, Z. Yang, J. Wang, M.V. Johnston, H. Wang: Analysis of Soot Nanoparticles in a Laminar Premixed Ethylene Flame by Scanning Mobility Particle Sizer, *Aerosol Science Technology* 37 (2003) S. 611-620.
- [Zhao 2003\_2] B. Zhao, Z. Yang, M. V. Johnston, H. Wang, A. S. Wexler, M. Balthasar, M. Kraft: Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene oxygen argon flame, *Combustion and Flame* 133 (2003), S. 173-188.
- [Zhao 2005] B. Zhao, Z. Yang, Z. Li, M.V. Johnston, H. Wang, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 1441-1448.
- [Zhao 2007] B. Zhao, K. Uchikawa, H. Wang: A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy, *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007), S. 851–860.
- [Zheng 2015] Z. Zheng, C. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Zhong, M. Yao: Experimental study on diesel conventional and low temperature combustion by fueling four isomers of butanol, *Fuel* 141 (2015), S. 109–119.
- [Zhong 2013] B.-J. Zhong, D. Zheng: Chemical Kinetic Mechanism of a Three-Component Fuel Composed of Iso-octane/n-Heptane/Ethanol, *Combustion Science and Technology* 185 (2013), S. 627-644.
- [Zhou 2012] K. Zhou: Monte carlo simulation for soot dynamics, *Thermal Science* 16 (2012), S. 1391–1394.

## A Anhang

### A.1 Reinheitsgrade der verwendeten Gase und Flüssigkeiten

Gas/Flüssigkeit	Reinheitsgrad
O <sub>2</sub>	99,999%
N <sub>2</sub>	99,8%
Ar	99,999%
CO <sub>2</sub>	99,8%
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	99%
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,9%
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	100%
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	99,5%
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	99,8%
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	100%

### A.2 Eigenschaften der verwendeten Massedurchflussregler

Typ	Medium	Messbereich	Messgenauigkeit	Reproduzierbarkeit
El-Flow F-201	O <sub>2</sub>	0...5 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
El-Flow F-201	Ar	0...23,9 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
El-Flow F-201	N <sub>2</sub> (Mantel)	0...100 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
El-Flow F-201	N <sub>2</sub> (Verdünnung)	0...35 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
El-Flow F-201	N <sub>2</sub> (Inertanteil)	0...20 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
El-Flow F-201	CO <sub>2</sub>	0...0,74 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
El-Flow F-201	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0...5 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
El-Flow F-201	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0...5 l (i. N.)/h	± 0,5% vom MW ± 0,1% vom EW	< 0,2% vom MW
Cori-Flow M13	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/ C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH/C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0...600 g/h	± 0,2 g/h ± 0,5 g/h	
Cori-Flow M13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0...200 g/h	± 0,2 g/h ± 0,5 g/h	

MW = Messwert, EW = Endwert



### A.3 Eigenschaften der verwendeten Thermoelemente

Typ	Material	Temperaturbereich	Messunsicherheit
K	NiCr-NiAl	0...375 °C	1,5 °C
		375...1000 °C	$0,0004 \cdot  t ^\circ\text{C}$
S	Pt10Rh-Pt	0...1100°C	1,0 °C
		1100...1550°C	$1,0 \cdot 0,003 \cdot ( t ^\circ\text{C}-1100)^\circ\text{C}$

### A.4 Eigenschaften der verwendeten Differenzdruckmesser

Modell	Messbereich	Gesamtunsicherheit	Hysterese
267	-300...100 Pa	$\pm 0,25\%$ vom EW	$\pm 0,1\%$ vom EW
267	-500...0 Pa	$\pm 0,25\%$ vom EW	$\pm 0,1\%$ vom EW

*MW = Messwert*

### A.5 Verwendete Einstellungen des SMPS

EC Modell		TSI 3080
DMA Modell		TSI 3085
CPC Modell		TSI 3775 high
Impaktortyp in cm		0,071
Cut-Point-Durchmesser in nm		506
Größenbereichsgrenze in nm	untere	2,05
	obere	67,3
DMA Durchfluss in l/min bei Standardbedingungen	Mantelluft	15
	Aerosol	1,5
Scan-Zeit in s	hoch	60
	Rücklauf	20
Spannungsbereich in V	unterer	10
	oberer	9605
Zahl der Scans pro Probenahme		1
Zeit zwischen den Scans		20
Eigenschaften des Vergleichsgases (N <sub>2</sub> )	Viskosität in kg/(m s)	1,663E-5
	Freie Weglänge in m	6,73E-8
Aktivierte Korrekturen		Mehrfachladungen
		Diffusion

## A.6 Messunsicherheitsberechnungen

### Thermische Leistung und Äquivalenzverhältnis

Die thermische Leistung, die bei der Oxidation eines Brennstoffes maximal frei wird, ergibt sich aus dem Produkt aus dem Massenstrom des Brennstoffes und dem jeweiligen Heizwert:

$$P_{th} = \dot{m}_{BS} \cdot H_u \quad \text{Gleichung A.1}$$

Da sich der Brennstoffmassenstrom bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit meistens aus zwei Brennstoffen additiv zusammensetzt, soll exemplarisch für diesen Fall fortgefahren werden.

$$\dot{m}_{BS} = \dot{m}_{BS1} + \dot{m}_{BS2} \quad \text{Gleichung A.2}$$

Bei allen gasförmigen Komponenten wurde der Volumenstrom durch einen *El-Flow-MFC* dosiert und gemessen, was eine Umrechnung des jeweilig betrachteten Massenstroms in den Volumenstrom unter Normbedingungen erfordert.

$$\dot{m}_{BS2} = \dot{V}_{n,BS2} \cdot \frac{M_{BS2}}{V_m} \quad \text{Gleichung A.3}$$

Flüssige Brennstoffe wurden mittels *Cori-Flow-MFC* dosiert, indem direkt der Massenstrom reguliert und gemessen wurde. Damit ergibt sich beispielhaft für ein Brennstoffgemisch aus einem gasförmigen und einem flüssigen Brennstoff:

$$P_{th} = \dot{m}_{BS1} \cdot H_{u,BS1} + \frac{M_{BS2}}{V_m} \cdot \dot{V}_{n,BS2} \cdot H_{u,BS2} \quad \text{Gleichung A.4}$$

Die kombinierte Standardunsicherheit für die thermische Leistung unter Anwendung des *Gauß'schen Fortpflanzungsgesetzes* auf die fehlerbehafteten Messgrößen, hier der Massenstrom des Brennstoffes 1 und der Volumenstrom des Brennstoffes 2, wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$u(P_{th}) = \sqrt{\left( \frac{\partial P_{th}}{\partial \dot{m}_{BS1}} \cdot u(\dot{m}_{BS1}) \right)^2 + \left( \frac{\partial P_{th}}{\partial \dot{V}_{n,BS2}} \cdot u(\dot{V}_{n,BS2}) \right)^2} \quad \text{Gleichung A.5}$$

$$u(P_{th}) = \sqrt{\left( H_{u,BS1} \cdot u(\dot{m}_{BS1}) \right)^2 + \left( H_{u,BS2} \cdot \frac{M_{BS2}}{V_m} \cdot u(\dot{V}_{n,BS2}) \right)^2}$$

Für ein Brennstoffgemisch aus Ethen und Ethanol ergibt sich eine relative Unsicherheit für die thermische Leistung infolge der Dosierung im Bereich 0,8% bis 1,0%.

Das Äquivalenzverhältnis  $\phi$  ist der Kehrwert der Luftzahl  $\lambda$  und ist nachfolgend definiert:

$$\phi = \frac{1}{\lambda} = \frac{\dot{n}_{L,Min}}{\dot{n}_L} = \frac{L_{Min} \cdot \dot{V}_{n,BS}}{\dot{V}_{n,L}} = \frac{L_{Min} \cdot \left( \frac{V_m}{M_{BS1}} \dot{m}_{BS1} + \dot{V}_{n,BS2} \right)}{\dot{V}_{n,O_2} + \dot{V}_{n,N_2}} \quad \text{Gleichung A.6}$$

wobei  $L_{Min}$  für die Mindestluftmenge bei der Verbrennung des jeweiligen Brennstoffs steht. Unter Anwendung der Definition für die Standardunsicherheit wird Unsicherheit der Ergebnisgröße folgendermaßen berechnet:

$$u(\phi) = \sqrt{\left(\frac{\partial \phi}{\partial \dot{m}_{BS1}} \cdot u(\dot{m}_{BS1})\right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{n,BS2}} \cdot u(\dot{V}_{n,BS2})\right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{n,O_2}} \cdot u(\dot{V}_{n,O_2})\right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{n,N_2}} \cdot u(\dot{V}_{n,N_2})\right)^2} \quad \text{Gleichung A.7}$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{m}_{BS1}} \cdot u(\dot{m}_{BS1}) &= \frac{L_{Min} \cdot \frac{V_m}{M_{BS1}} \cdot u(\dot{m}_{BS1})}{\dot{V}_{n,O_2} + \dot{V}_{n,N_2}} \\ \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{n,BS2}} \cdot u(\dot{V}_{n,BS2}) &= \frac{L_{Min} \cdot u(\dot{V}_{n,BS2})}{\dot{V}_{n,O_2} + \dot{V}_{n,N_2}} \\ \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{n,O_2}} \cdot u(\dot{V}_{n,O_2}) &= \frac{-L_{Min} \cdot \left(\dot{V}_{n,BS1} + \frac{V_m}{M_{BS1}} \cdot \dot{m}_{BS1}\right) \cdot u(\dot{V}_{n,O_2})}{(\dot{V}_{n,O_2} + \dot{V}_{n,N_2})^2} \\ \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{n,N_2}} \cdot u(\dot{V}_{n,N_2}) &= \frac{-L_{Min} \cdot \left(\dot{V}_{n,BS1} + \frac{V_m}{M_{BS1}} \cdot \dot{m}_{BS1}\right) \cdot u(\dot{V}_{n,N_2})}{(\dot{V}_{n,O_2} + \dot{V}_{n,N_2})^2} \end{aligned}$$

Somit ergibt sich für das Äquivalenzverhältnis eine Unsicherheit im Bereich von 0,9% bis 1,3%.

### Verdünnungsverhältnis

Die Unsicherheit des Verdünnungsverhältnisses wird durch Anwendung des *Gauß'schen Fortpflanzungsgesetzes* berechnet und aus Gründen der Übersichtlichkeit hier wie folgt dargestellt:

$$u(f_D) = \sqrt{A^2 + B^2 + C^2 + D^2 + E^2 + F^2} \quad \text{Gleichung A.8}$$

mit

$$A = \frac{\partial f_D}{\partial T_{N_2}} \cdot u(T_0)$$

$$B = \frac{\partial f_D}{\partial T_0} \cdot u(T_0)$$

$$C = \frac{\partial f_D}{\partial d_0} \cdot u(d_0)$$

$$D = \frac{\partial f_D}{\partial s} \cdot u(s)$$

$$E = \frac{\partial f_D}{\partial p_1} \cdot u(p_1)$$

$$F = \frac{\partial f_D}{\partial \dot{V}_{N_2}} \cdot u(\dot{V}_{N_2})$$

Neben dem im Anhang A.2, A.3 und A.4 aufgeführten Messunsicherheiten der verwendeten Messgeräte zur Erfassung der Volumen- bzw. Massenströme, Differenzdrücke und Temperaturen sind die Messunsicherheiten für  $s$ ,  $d_o$ ,  $T_o$  und  $p_1$  gesondert zu betrachten. Durch Mehrfachmessung an unterschiedlichen radialen Position mehrerer Sonden konnten die Abweichungen der Sondenwandstärke  $u(s)$  bestimmt werden. Die Unsicherheit des Durchmessers der Sondenöffnung  $u(d_o)$  wurde mittels feiner Drähte bekannter Unsicherheit abgeschätzt. Die Unsicherheiten der gemessenen Temperatur an der Sondenöffnung  $u(T_o)$  ergeben sich aufgrund der Positionierung des Thermoelementes, stochastischer Schwankungen der Flamme durch äußere Einflüsse und des Messfehlers des Thermoelementes. Die beschriebenen Messunsicherheiten wurden wie folgt abgeschätzt:

- $u(s) = 0,035 \text{ mm}$
- $u(d_o) = 0,01 \text{ mm}$
- $u(T_o) = 50 \text{ K}$ .

Für die Berechnung von  $f_D$  ist außerdem der Druck  $p_1$  im Sondenrohr vor der Öffnung erforderlich. Dieser wurde über die Differenzdruckmessung ermittelt, welche über die Dauer der Entnahmezeit Schwankungen im Bereich von  $\approx \pm 20 \text{ Pa}$  aufwies. Die Gesamtmessunsicherheit für den Druck  $u(p_1)$  in Gleichung A.8. entsteht aus der geometrischen Summe aus Standardabweichung vom Mittelwert und Messunsicherheit des Differenzdruckmessers (siehe Anhang A.4).

$u(f_D)$  wurde für jede Probenahme berechnet. Der Bereich für alle relativen Unsicherheiten erstreckt sich von 19% bis 27% des ermittelten Verdünnungsverhältnisses.

### Rußpartikelgrößenverteilungen

Die Rußpartikelgrößenverteilung in der Flamme berechnet sich, wie bereits erläutert, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$\frac{dN_{fl}}{d \log D_p} = \frac{dN_{meas}}{d \log D_p} \frac{f_D}{P} \frac{T_{SMPS}}{T_{fl}} \quad \text{Gleichung A.9}$$

Zur Messunsicherheit tragen vor allem die bereits beschriebene Unsicherheit im Verdünnungsverhältnis  $f_D$  und die Unsicherheit der Partikelzählung mittels CPC bei, welche  $\pm 20\%$  beträgt [TSI 2007]. Außerdem werden die Unsicherheiten der Temperaturmessung bei der Berechnung mit beachtet. Unter Anwendung des *Gauß'schen Fortpflanzungsgesetzes* für Messunsicherheiten kann die Unsicherheit für die auf Flammenbedingungen

korrigierten Rußpartikelanzahldichten für eine Einzelmessung entsprechend der folgenden Gleichung abgeschätzt werden:

$$u\left(\frac{dN_{fl}}{d\log D_p}\right) = \sqrt{A^2 + B^2 + C^2 + D^2} \quad \text{Gleichung A.10}$$

mit

$$A = \frac{\partial\left(\frac{dN_{fl}}{d\log D_p}\right)}{\partial f_D} u(f_D) = \frac{dN_{meas}}{d\log D_p} \frac{1}{P} \frac{T_{SMPS}}{T_{fl}} u(f_D)$$

$$B = \frac{\partial\left(\frac{dN_{fl}}{d\log D_p}\right)}{\partial\left(\frac{dN_{meas}}{d\log D_p}\right)} u\left(\frac{dN_{meas}}{d\log D_p}\right) = \frac{f_D}{P} \frac{T_{SMPS}}{T_{fl}} u\left(\frac{dN_{meas}}{d\log D_p}\right)$$

$$C = \frac{\partial\left(\frac{dN_{fl}}{d\log D_p}\right)}{\partial T_{SMPS}} u(T_{SMPS}) = \frac{dN_{meas}}{d\log D_p} \frac{f_D}{P} \frac{1}{T_{fl}} u(T_{SMPS})$$

$$D = \frac{\partial\left(\frac{dN_{fl}}{d\log D_p}\right)}{\partial T_{fl}} u(T_{fl}) = -\frac{dN_{meas}}{d\log D_p} \frac{f_D}{P} \frac{T_{SMPS}}{T_{fl}^2} u(T_{fl})$$

Wie bereits erwähnt wurden jeweils drei Einzelmessungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt und anschließend der Mittelwert gebildet, um die Messunsicherheit zu minimieren. Aus diesem Grund muss die statistische Unsicherheit durch die Mittelwertbildung ebenfalls berücksichtigt werden. Für normalverteilte Einzelwerte gilt:

$$u(\bar{x}) = k \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad \text{Gleichung A.11}$$

Mit dem Wert  $k$  wird die Größe des Vertrauensbereichs festgelegt, in welchem der wahre Wert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit liegt. Oftmals wird  $k = 2$  festgelegt, woraus eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95% resultiert.

Da die Anzahl der durchgeführten Stichproben sehr gering ist, wird statt der Normalverteilung eine t-Verteilung angenommen. Die Abweichung der beiden Verteilungen voneinander wird durch den Student-t-Faktor beziffert:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}} \quad \text{Gleichung A.12}$$

Dabei ist  $\sigma$  die Standardabweichung der Schätzwerte  $x_i$  vom Erwartungswert  $\mu$ . Der Faktor variiert in dem Ausdruck für den Vertrauensbereich der t-Verteilung abhängig von der Stichprobenanzahl und der geforderten Größe des Vertrauensbereichs für den Erwartungswert:

$$u_t(\bar{x}) = t \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad \text{Gleichung A.13}$$

Für  $n = 3$  und eine geforderte Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95% resultiert  $t = 4,3$  [Coleman 1999]. Demnach ergibt sich die statistische Unsicherheit des Mittelwertes der Einzelmessungen der Partikelanzahldichte:

$$u_t\left(\frac{dN_{fi}}{d\log D_p}\right) = t \frac{s\left(\frac{dN_{fi}}{d\log D_p}\right)}{\sqrt{n}} \quad \text{Gleichung A.14}$$

und somit die Gesamtunsicherheit der für Flammenbedingungen korrigierten Rußpartikelanzahldichte:

$$u_g\left(\frac{dN_{fi}}{d\log D_p}\right) = \sqrt{u^2\left(\frac{dN_{fi}}{d\log D_p}\right) + u_t^2\left(\frac{dN_{fi}}{d\log D_p}\right)} \quad \text{Gleichung A.15}$$

Die berechneten Unsicherheiten variieren stark in Abhängigkeit der untersuchten Flammen. Bei schwach rußenden Flammen und vor allem geringen Flammenhöhen weichen die Ergebnisse der Einzelmessungen aufgrund der hohen Anzahl an sehr kleinen Partikeln und der damit verbundenen bereits beschriebenen Abnahme der Zählleistung des CPC stark voneinander ab. Infolge der wachsenden Standardabweichung wird der Term für die statistische Unsicherheit größer je größer die Unterschiede zwischen den Partikelanzahldichten sind. Die Unsicherheiten der gemittelten Werte der Partikelanzahldichten liegen somit im Bereich zwischen 35% und 89%, wohingegen sich die Unsicherheiten einer Einzelmessung im Bereich von 28% bis 31% befinden.

Der Rußvolumenbruch  $f_v$  wird durch Summation der Produkte der gemittelten Anzahldichten mit den jeweiligen Partikelvolumina berechnet, wobei angenommen wird, dass die Partikel kugelförmig sind.

$$f_v = \frac{\pi}{6 \cdot 64} \sum_{i=1}^n D_{p,i}^3 \left( \frac{dN_{fi}}{d\log D_p} \right)_i \quad \text{Gleichung A.16}$$

Die Anzahldichte für einen bestimmten Partikeldurchmesser beschreibt ein Wertepaar der Partikelgrößenverteilung, weswegen sich die Unsicherheiten für die jeweiligen Anzahldichten in Gleichung A.16 auf die gleiche Weise wie in Gleichung A.15 berechnen lassen:

$$u(f_v) = \frac{\pi}{6 \cdot 64} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[ \left( 3D_{p,i}^2 \left( \frac{dN_{fi}}{d\log D_p} \right)_i u(D_{p,i}) \right)^2 + \left( D_{p,i}^3 u_g \left( \left( \frac{dN_{fi}}{d\log D_p} \right)_i \right) \right)^2 \right]} \quad \text{Gleichung A.17}$$

Die Messunsicherheit für die Bestimmung des Partikeldurchmessers durch den DMA beträgt hierbei  $\pm 5\%$  [TSI 2008].

Die Gesamtanzahldichte in der Flamme  $N_{fi}$  ist die Summe der gemittelten Partikelanzahldichten:

$$N_{fi} = \frac{1}{64} \sum_{i=1}^n \left( \frac{dN_{fi}}{d\log D_p} \right)_i \quad \text{Gleichung A.18}$$

Demnach folgt für die Berechnung der Messunsicherheit:

$$u(N_{fl}) = \frac{1}{64} \sqrt{\sum_{i=1}^n u_g^2 \left( \left( \frac{dN_{fl}}{d \log D_p} \right)_i \right)} \quad \text{Gleichung A.19}$$

Sowohl die Messunsicherheit des Rußvolumenbruchs als auch die der Gesamtanzahldichte sind stark abhängig von der Streuung der Einzelmessungen. Für Flammen, in denen die Rußpartikelgrößenverteilungen in den drei Einzelmessungen nahezu identisch sind, ergibt sich eine Unsicherheit im Bereich von 5% bis 10% als Folge einer geringen statistischen Unsicherheit. Dieser Wert kann aber auch bis zu 90% betragen, wenn die statistische Unsicherheit sehr hoch ist. In den Ergebniskapiteln sind die Messunsicherheiten in Form von Fehlerbalken in den Diagrammen kenntlich gemacht.

### Spezieskonzentrationen

Der Gesamtfehler der Spezieskonzentrationsmessung mit Hilfe des Gaschromatographen setzt sich aus dem Kalibrierungsfehler als systematischen Fehler und dem statistischen Fehler der Messreihe zusammen.

Der systematische Fehler, welcher aus der Kalibrierung des GCs resultiert, wird wie folgt berechnet:

$$\Delta X_{\text{sys}} = x_i \left( \frac{v_{x0} + 2,00}{100} \right) \quad \text{Gleichung A.20}$$

Er beinhaltet die relative Verfahrensstandardabweichung  $v_{x0}$  und die vom Hersteller angegebene Messunsicherheit der zur Kalibrierung verwendeten Prüfgase, welche mit  $\pm 2,00\%$  angegeben ist.

Um die Verfahrensstandardabweichung zu berechnen, muss die Reststandardabweichung unter Nutzung der von der GC-Software *ChromQuest 5.0* vorgegebenen Regressionskurve und zugehöriger Residuen ermittelt werden. Der relative Fehler der Kalibrierkurven entspricht der relativen Verfahrensstandardabweichung, welche dimensionslos ist und angewendet wird, wenn die Streuung von Stichproben unterschiedlich großer Werte verglichen werden soll. Basis der Kalibrierkurve sind  $n$  Messungen mit Prüfgasen unterschiedlicher Anteile der zu kalibrierenden Komponente und das Ergebnis sind  $n$  Wertepaare  $(x_i, y_i)$ , welche den Parametern Peakfläche und Prüfgasanteil der Komponente entsprechen [Fun\_2005].

Für die Regression der Kalibrierdaten stehen verschiedene Regressionsansätze zur Verfügung, wobei die Auswahl unter Beachtung von Bestimmtheitsmaß  $R^2$  sowie der Anzahl der verwendeten Kalibrierpunkte erfolgte. Der gewählte Regressionsansatz, die Koeffizienten der Regressionskurve und das Bestimmtheitsmaß sind in Tabelle A.1 für die untersuchten Spezies zusammengefasst.

Die Reststandardabweichung  $s_y$  beschreibt die Streuung der Messwerte um die Kalibrierfunktion und wird mit Gleichung A.21 berechnet.

$$s_y = \sqrt{\frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad m = 2 \text{ (linear)}; m = 3 \text{ (quadratisch)} \quad \text{Gleichung A.21}$$

mit

$$\hat{y}_i = x_i \cdot a + b \quad \text{linearer Regressionsansatz} \quad \text{Gleichung A.22}$$

bzw.

$$\hat{y}_i = x_i^2 \cdot a + x_i \cdot b + c \quad \text{quadratischer Regressionsansatz} \quad \text{Gleichung A.23}$$

Dabei stehen die Parameter für den Schnittpunkt der Kalibrierkurve mit der y-Achse und wurden null gesetzt. Durch die Vorgabe von minimalen Peakdimensionen und Rauschsignalen in der verwendeten Software wurde ein sogenannter Null- bzw. Leerversuches in der Kalibrierung berücksichtigt.

Aus der Streuung der Messwerte wird im nächsten Schritt die Standardabweichung des Verfahrens  $s_{x0}$  bestimmt.

$$s_{x0} = \frac{s_y}{a} \quad \text{für linearen Regressionsansatz} \quad \text{Gleichung A.24}$$

bzw.

$$s_{x0} = \frac{s_y}{E(\bar{x})} \quad \text{für quadratischen Regressionsansatz} \quad \text{Gleichung A.25}$$

Dabei fließt die Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion ein, welche bei einer quadratischen Funktion nicht konstant ist und somit als Funktion des Mittelwertes angegeben wird.

$$E(\bar{x}) = 2 \cdot a \cdot \bar{x} + b \quad \text{Gleichung A.26}$$

Die relative Verfahrensstandardabweichung  $v_{x0}$  wird schließlich mit Gleichung A.27 bestimmt.

$$v_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung A.27}$$

Die Verfahrensstandardabweichungen und die Messunsicherheiten bezogen auf den Messfehler sind für alle relevanten Spezies in Tabelle A.1 gezeigt.

Zur Ermittlung des statistischen Fehlers wird die Standardabweichung der drei Einzelmessungen ( $n = 3$ ) für jede Spezies bestimmt.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Gleichung A.28}$$

mit dem Mittelwert

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gleichung A.29}$$

Mit Hilfe dieser Größe kann der statistische Fehler des Mittelwertes  $\Delta x_{\text{Streu}}$  berechnet werden, welcher umgekehrt proportional zur quadratischen Wurzel aus  $n$  Einzelmessungen abnimmt.



$$\Delta x_{\text{Streu}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Gleichung A.30}$$

Tabelle A.1: Übersicht Komponentenkalibrierung GC (l-linear, q-quadratisch, abc-Koeffizienten, R<sup>2</sup>-Bestimmtheitsmaß, v<sub>x0</sub>-Verfahrensstandardabweichung, v<sub>x0</sub>+2,00 relative Gesamtabweichung)

Spe-zies	De-tek-tor	Kalibrier-bereich	l/q	a	b	c	R <sup>2</sup>	v <sub>x0</sub>	v <sub>x0</sub> + 2,00
CH <sub>4</sub>	FID	0-2 Vol.-%	l	9,9081E-03	0	0	0,9989	0,18%	2,18%
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	FID	0-3 Vol.-%	l	4,5316E-03	0	0	0,9976	0,11%	2,11%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	FID	0-1 Vol.-%	l	4,9221E-03	0	0	1,0000	0,77%	2,77%
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	FID	0-0,01 Vol.-%	l	1,4233E-03	0	0	1,0000	0,28%	2,28%
CO	WLD	0-9 Vol.-%	l	5,7407E-07	0	0	1,0000	0,06%	2,06%
CO <sub>2</sub>	WLD	0-25 Vol.-%	l	4,6575E-07	0	0	0,9999	0,33%	2,33%
H <sub>2</sub>	WLD	0-25 Vol.-%	q	2,0244E-11	2,8333E-05	0	0,9990	0,34%	2,34%

Der systematische Fehler, welcher aus der Kalibrierung des GCs resultiert, und der statistische Fehler der Messreihe werden quadratisch addiert.

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x_{\text{Streu}}^2 + \Delta x_{\text{Sys}}^2} \quad \text{Gleichung A.31}$$

Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich aus dem Stoffmengenstrom des trockenen Flammengases, welches vermessen wird, aufgrund der Messgenauigkeiten der verwendeten Massedurchflussregler (siehe Tabelle in Anhang A.2). Die Berechnung wird hier beispielhaft für eine Isooktan-Flamme mit Sauerstoff und Argon im Oxidator gezeigt. Da Argon als Inertgas gilt, welches nicht an der Verbrennungsreaktion teilnimmt, wird angenommen, dass der eintretende Stoffstrom des Argons gleich dem austretenden Stoffstrom des Argons ist.

$$\dot{n}_{\text{Ar,aus}} = \dot{n}_{\text{Ar,ein}} \quad \text{Gleichung A.32}$$

Der eintretende Stoffstrom des Argons kann berechnet werden, indem zuerst der Gesamtvolumenstrom der Edukte unter Normbedingungen bestimmt wird.

$$\dot{V}_{\text{ges,i.N.}} = u \cdot A \cdot \frac{273,15 \text{ K}}{T} \cdot \frac{p}{1,01325 \text{ bar}} \quad \text{Gleichung A.33}$$

Dabei ist  $u$  die Kaltgasgeschwindigkeit und  $A$  die Fläche der Brennerplatte. Der Volumenstrom des Argons wird als Differenz des Gesamtvolumenstromes und des Brennstoffvolumenstromes unter Berücksichtigung des Volumenanteils des Argons im Oxidator berechnet.

$$\dot{V}_{\text{Ar,i.N.}} = (\dot{V}_{\text{ges,i.N.}} - \dot{V}_{\text{BS,i.N.}}) \cdot x_{\text{Ar,Oxi}} \quad \text{Gleichung A.34}$$

$$\dot{V}_{\text{BS,i.N.}} = \frac{\dot{V}_{\text{ges,i.N.}}}{1 + \frac{1}{\phi} \cdot L_{\text{min}}} \quad \text{Gleichung A.35}$$

mit dem Äquivalenzverhältnis  $\phi$  und der zur vollständigen Verbrennung mindestens notwendigen Menge an Oxidator  $L_{\text{min}}$ . Über das molare Volumen ( $V_m = 22,4 \text{ l/mol}$ ) kann anschließend aus dem Volumenstrom bei Normbedingungen der Molenstrom des eintretenden Argons und somit auch des austretenden Argons berechnet werden.

Der austretende trockene Stoffstrom von Argon ist außerdem gleich dem Stoffmengenanteil des Argons im Flammengas multipliziert mit dem insgesamt austretenden trockenen Flammengasstrom.

$$\dot{n}_{\text{Ar,aus}} = x_{\text{Ar,aus}} \cdot \dot{n}_{\text{tr,aus}} \quad \text{Gleichung A.36}$$

mit

$$x_{\text{Ar,aus}} = 1 - (x_{\text{H}_2,\text{aus}} + x_{\text{CO},\text{aus}} + x_{\text{CO}_2,\text{aus}} + x_{\text{CH}_4,\text{aus}} + x_{\text{C}_2\text{H}_2,\text{aus}} + x_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}} + x_{\text{C}_6\text{H}_6,\text{aus}}) \quad \text{Gleichung A.37}$$

Somit ergibt sich für die Berechnung des gesamten austretenden trockenen Flammengasstromes folgende Gleichung:

$$\dot{n}_{\text{tr,aus}} = \frac{\dot{n}_{\text{Ar,aus}}}{x_{\text{Ar,aus}}} \quad \text{Gleichung A.38}$$

Angewendet auf jede beliebige Spezies  $i$  im Flammengas entsteht:

$$\dot{n}_{i,\text{aus}} = x_{i,\text{aus}} \cdot \dot{n}_{\text{tr,aus}} \quad \text{Gleichung A.39}$$

Die Anwendung der Fehlerfortpflanzung auf Gleichung A.38, welche notwendig ist, wenn eine zu berechnende Größe von mehreren direkt gemessenen Größen abhängt, ergibt für den Fehler des trockenen Flammengasstromes am Auslass folgende Gleichung.

$$\Delta \dot{n}_{\text{tr,aus}} = \sqrt{\left( \Delta \dot{n}_{\text{Ar,aus}} \cdot \frac{\partial \dot{n}_{\text{tr,aus}}}{\partial \dot{n}_{\text{Ar,aus}}} \right)^2 + \left( \Delta x_{\text{Ar,aus}} \cdot \frac{\partial \dot{n}_{\text{tr,aus}}}{\partial x_{\text{Ar,aus}}} \right)^2} \quad \text{Gleichung A.40}$$

Nach Auflösung der differentiellen Ableitungen ergibt sich:

$$\Delta \dot{n}_{\text{tr,aus}} = \sqrt{\left( \frac{\Delta \dot{n}_{\text{Ar,aus}}}{x_{\text{Ar,aus}}} \right)^2 + \left( -\Delta x_{\text{Ar,aus}} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{Ar,aus}}}{x_{\text{Ar,aus}}^2} \right)^2} \quad \text{Gleichung A.41}$$

Der Fehler des austretenden trockenen Argonanteils berechnet sich aus:

$$\Delta x_{\text{Ar,aus}} = \sqrt{(A^2 + B^2 + C^2 + D^2 + E^2 + F^2 + G^2)} \quad \text{Gleichung A.42}$$

mit

$$A = \Delta x_{\text{H}_2, \text{aus}}$$

$$B = \Delta x_{\text{CO}, \text{aus}}$$

$$C = \Delta x_{\text{CO}_2, \text{aus}}$$

$$D = \Delta x_{\text{CH}_4, \text{aus}}$$

$$E = \Delta x_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{aus}}$$

$$F = \Delta x_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{aus}}$$

$$G = \Delta x_{\text{C}_6\text{H}_6, \text{aus}}$$

Um den Fehler einer bestimmten Spezies zu berechnen, wird die Fehlerfortpflanzung auf Gleichung A.39 angewendet:

$$\Delta \dot{n}_{i, \text{aus}} = \sqrt{\left( \Delta x_{i, \text{aus}} \cdot \frac{\partial \dot{n}_{i, \text{aus}}}{\partial x_{i, \text{aus}}} \right)^2 + \left( \Delta \dot{n}_{\text{tr}, \text{aus}} \cdot \frac{\partial \dot{n}_{i, \text{aus}}}{\partial \dot{n}_{\text{tr}, \text{aus}}} \right)^2} \quad \text{Gleichung A.43}$$

Hiermit ergibt sich, z. B. für den Fehler des Molenstroms von Methan, folgende Berechnungsgleichung:

$$\Delta \dot{n}_{\text{CH}_4, \text{aus}} = \sqrt{(\Delta x_{\text{CH}_4, \text{aus}} \cdot \dot{n}_{\text{tr}, \text{aus}})^2 + (\Delta \dot{n}_{\text{tr}, \text{aus}} \cdot x_{\text{CH}_4, \text{aus}})^2} \quad \text{Gleichung A.44}$$

wobei  $\Delta x_{\text{CH}_4, \text{aus}}$  dem Gesamtfehler aus der Messung der Spezieskonzentration mittels GC  $\Delta x$  aus Gleichung A.31 entspricht.

### Strahlungskorrektur Thermoelement

Dazu wird zunächst eine Energiebilanz für das Thermoelement aufgestellt:

$$\dot{Q}_{\text{Kat}} + \dot{Q}_{\text{Leit}} + \dot{Q}_{\text{Str}} + \dot{Q}_{\text{Konv}} = \rho_{\text{TE}} \cdot c_{p, \text{TE}} \cdot V_{\text{TE}} \cdot \frac{dT_{\text{TE}}}{dt} \quad \text{Gleichung A.45}$$

Die Bilanz beinhaltet sowohl die Wärmefreisetzung aufgrund von katalytischen Oberflächenreaktionen, Konvektion, Strahlung und Leitung als auch die transiente Erwärmung und Abkühlung des Thermoelements. Obwohl der Mantel des Thermoelements aus einer Platin-Rhodium-Legierung besteht, kann der katalytische Term bei der Berechnung vernachlässigt werden. In Voruntersuchungen wurde das Thermoelement mit einer katalytisch inaktiven Beschichtung aus magnesiumstabilisiertem Zirkonium (Mg-PSZ) versehen und anschließend zur Messung der Flammentemperaturen genutzt. Beim Vergleich der strahlungskorrigierten Temperaturprofile mit und ohne Beschichtung des Thermoelements zeigten sich keine Unterschiede in den Flammentemperaturen, weswegen in den Temperaturmessungen im Rahmen dieser Arbeit auf die aufwändige Beschichtung des Thermoelements verzichtet wurde.

Die Wärmeleitung entlang der Thermoelementdrähte wurde unter Nutzung der Methode von Bernhard [Bernhard 2004] abgeschätzt, welche eine Temperaturdifferenz von weniger als 3 K ergab und somit ebenfalls vernachlässigbar klein ist. Die rechte Seite in Gleichung A.46 beschreibt die zeitliche Veränderung der Thermoelementtemperatur. Da die Messung an einer stationären Flamme erfolgte, ist dieser Term ebenfalls null. Wird nun in der obigen Gleichung berücksichtigt, dass die Strahlungswärme vom Thermoelement ausgesendet wird, d. h. dieser Anteil ist negativ, so kann sie mit der konvektiv über-

tragenen Wärme gleichgesetzt werden. Da die Fläche der Thermoelementspitze konstant ist, ergibt sich Gleichung A.47:

$$\dot{q}_{\text{Konv}} = \dot{q}_{\text{Str}} \quad \text{Gleichung A.46}$$

Unter Verwendung des *Stefan-Boltzmann-Gesetzes* und der konvektiven Wärmestromdichte kann die Temperatur des Flammengases  $T_{\text{FI}}$  durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$\alpha_k \cdot (T_{\text{FI}} - T_{\text{TE}}) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_{\text{TE}}^4 - T_{\text{Atm}}^4) \quad \text{Gleichung A.47}$$

Die vereinfachte Energiebilanz für das umströmte Thermoelement ist schematisch in Abbildung A.1 dargestellt.

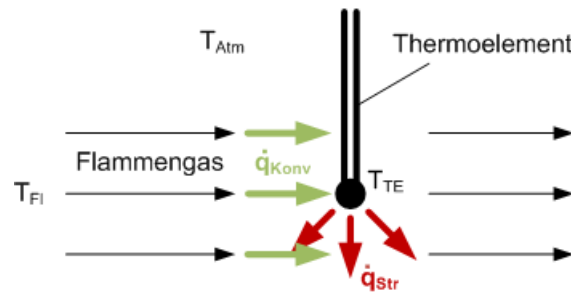


Abbildung A.1: Schema der vereinfachten Energiebilanz eines umströmten Thermoelements

Daraus folgt die Berechnungsgleichung für die lokale Temperatur der Flamme:

$$T_{\text{FI}} = T_{\text{TE}} + \frac{\varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_{\text{TE}}^4 - T_{\text{Atm}}^4)}{\alpha_k} \quad \text{Gleichung A.48}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient für den Wärmeübergang von der Flamme an die Spitze des Thermoelements wird über eine Nusselt-Zahl-Korrelation für eine Kugel bestimmt [VDI Wärmeatlas 2006]:

$$\alpha_k = \frac{\text{Nu}_m \cdot \lambda_{\text{FI}}}{d_{\text{TE}}} \quad \text{Gleichung A.49}$$

$$\text{Nu}_m = 2 + \sqrt{\text{Nu}_{\text{lam}}^2 + \text{Nu}_{\text{turb}}^2} \quad \text{Gleichung A.50}$$

$$\text{Nu}_{\text{lam}} = 0,664 \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gleichung A.51}$$

$$\text{Nu}_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}}{1 + 2,443 \cdot \text{Re}^{-0,1} \cdot \left( \text{Pr}^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \quad \text{Gleichung A.52}$$

$$\text{Pr}_{\text{FI}} = \frac{v_{\text{FI}}}{a_{\text{FI}}} \quad \text{Gleichung A.53}$$

$$\text{Re}_{\text{TE}} = \frac{d_{\text{TE}} \cdot u_{\text{heiß}}}{v_{\text{FI}}} \quad \text{Gleichung A.54}$$

Dabei ist  $d_{\text{TE}}$  der Durchmesser des Thermoelements an der Spitze und  $\text{Pr}_{\text{FI}}$ ,  $\lambda_{\text{FI}}$ ,  $a_{\text{FI}}$  und  $v_{\text{FI}}$  sind die Prandtl Zahl, die Wärmeleitfähigkeit, die Temperaturleitfähigkeit und die kinematische Viskosität des Flammengases bei der Temperatur  $T_{\text{FI}}$ .  $\text{Re}_{\text{TE}}$  beschreibt die Rey-

noldszahl des Flammengases, von welchem das Thermoelement umströmt wird, und  $u_{\text{heiß}}$  ist die Heißgasgeschwindigkeit des Flammengases.

Nach [Mikron 2014] wird der Emissionsgrad für die Platin-Rhodium-Legierung mit  $\varepsilon = 0,27$  angegeben. Da aufgrund von Oxidations- und Alterungsprozessen die Emissivität des Mantelmaterials Werte annehmen kann, die bis zu zweimal so groß sind, wurde ein mittlerer Emissionsgrad von  $\varepsilon = 0,405$  angesetzt. Die maximale Abweichung des strahlungskorrigierten Temperaturwertes für diesen mittleren Emissionsgrad beträgt -80 K für den maximalen Emissionsgrad ( $\varepsilon = 0,54$ ) und +80 K für den minimalen Emissionsgrad ( $\varepsilon = 0,27$ ). Der maximale Messfehler in der Temperatur als Folge des sich ändernden Emissionsgrads des Thermoelements liegt somit bei  $\pm 80$  K. Während der Messungen in den teilweise stark rußenden Flammen muss der Ruß, der sich an der Spitze des Thermoelements regelmäßig ablagert, durch Abbrennen entfernt werden. Andernfalls führen die Rußablagerungen am Thermoelement zur Steigerung der Emissivität und daraus folgend zum Absinken der Temperatur des Thermoelements.